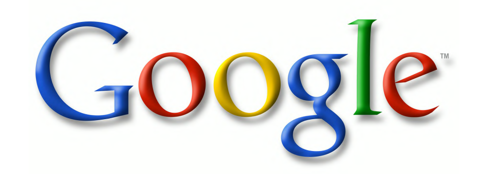
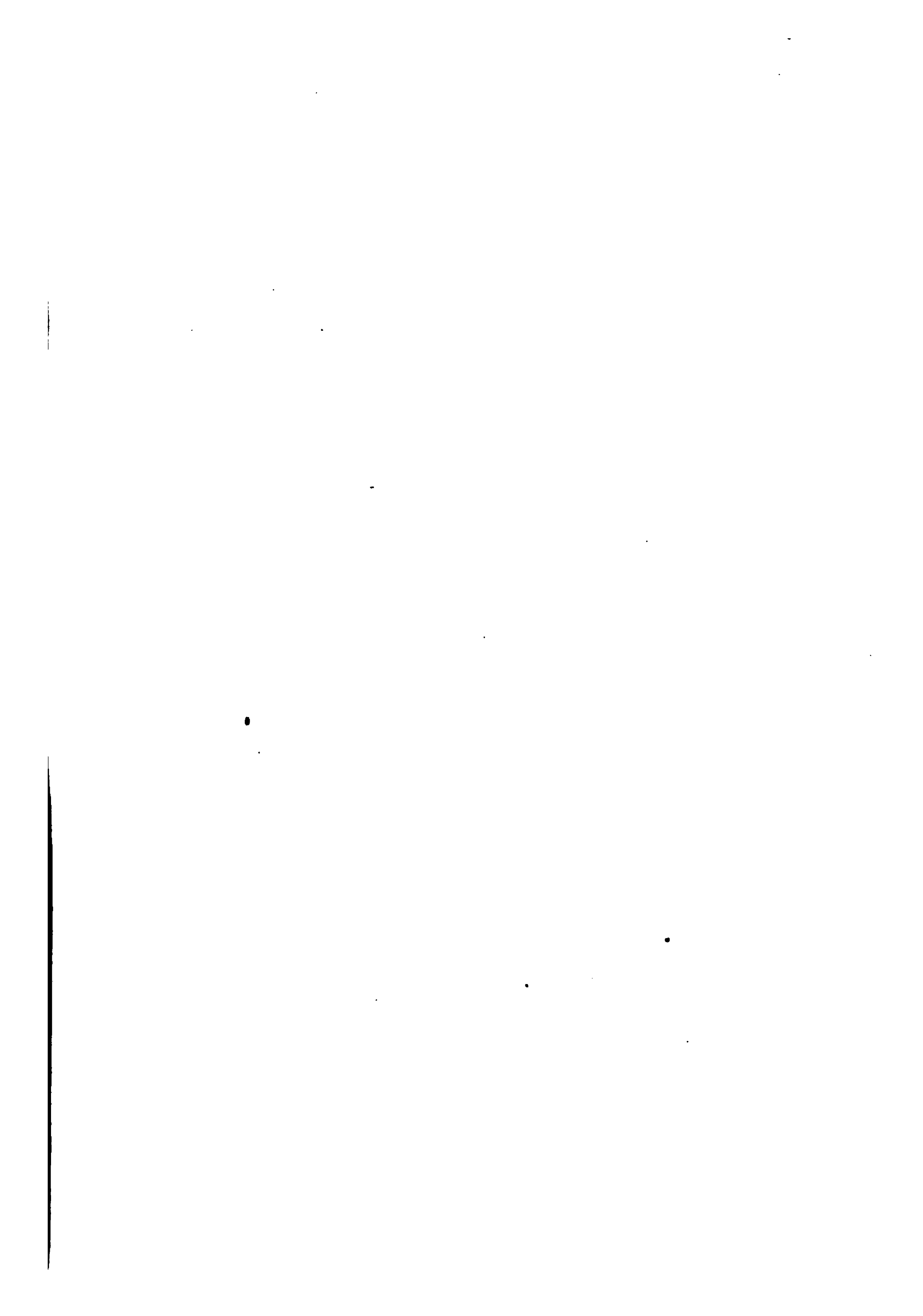





SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868



Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Unter Mitwirkung von

H. Buff, E. Dieffenbach, C. Ettling, F. Knapp, H. Will, F. Zamminer

herausgegeben von

Justus Liebig und Hermann Kopp.

Für 1851.

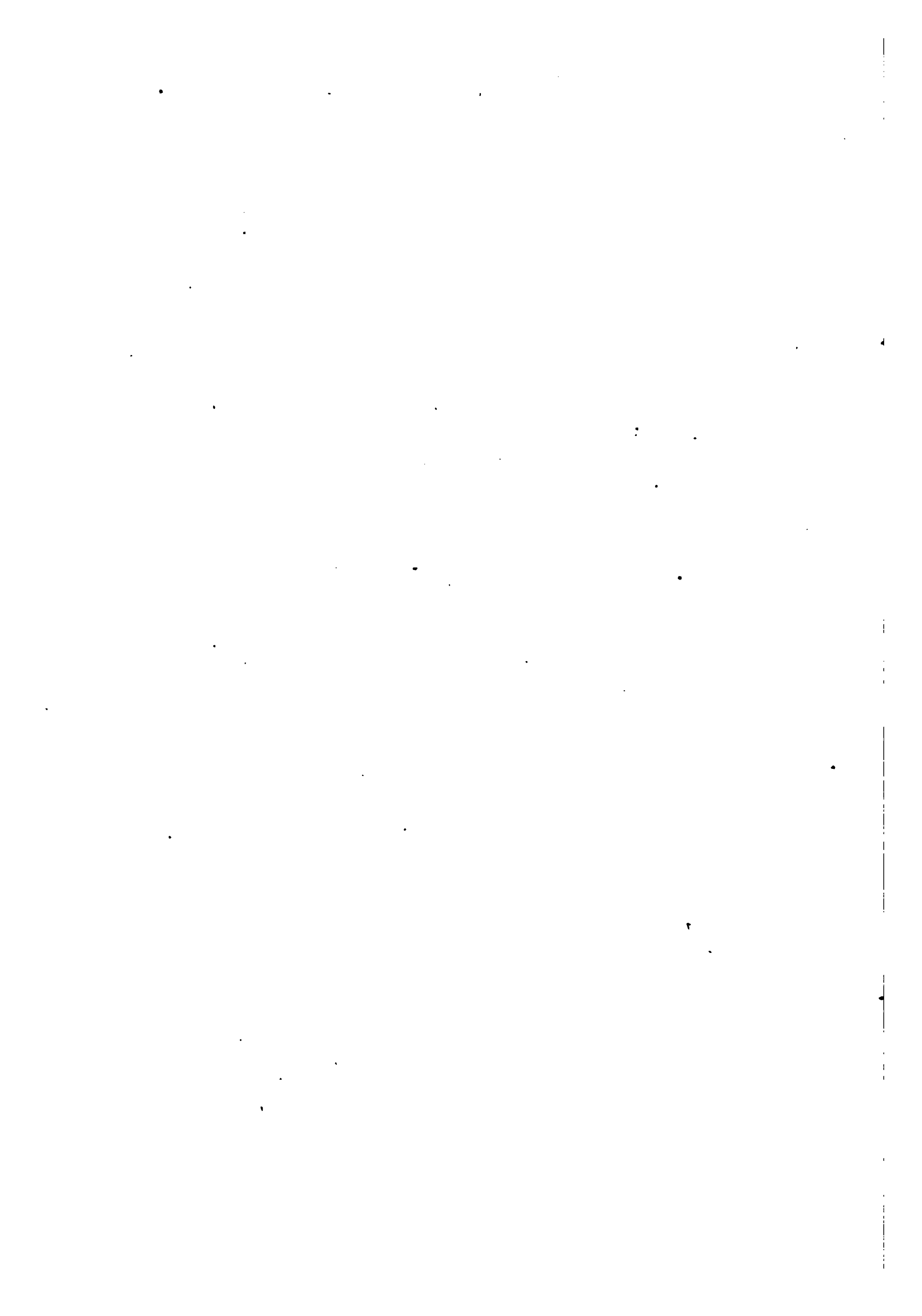
Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1852.

Wie für die vorhergehenden Jahresberichte, übernahm auch für den vorliegenden Herr Prof. Buff die Berichterstattung bezüglich der Molecularwirkungen, der Electricität und theilweise des Magnetismus; Herr Prof. Zamminer bezüglich des Diamagnetismus, der Bewegungslehre, der Akustik, der Optik und eines Theils der Wärmelehre; Herr Prof. Will bezüglich eines Theils der Chemie und namentlich der analytischen Chemie; Herr Prof. Knapp bezüglich der technischen Chemie; Herr Prof. Ettling bezüglich der Mineralogie; Herr Prof. Dieffenbach bezüglich der chemischen Geologie.

Justus Liebig. Hermann Kopp.



Inhaltsverzeichnifs.

Physik und physikalische Chemie.

Unorganische Chemie.

Organische Chemie.

Analytische Chemie.

Technische Chemie.

Mineralogie.

Chemische Geologie.

Physik und physikalische Chemie.

Allgemeines. Theorie der kleinsten Quadrate.

Paucker (1) giebt Anleitung, die wahrscheinlichsten Werthe der Coëfficienten, sowie ihrer wahrscheinlichen Fehler in der Reihe : $V = c + c_1 t + c_2 t^2 + c_3 t^3 + ..$, welche in der Physik häufig als empirische oder Interpolationsformel Anwendung findet, auf möglichst kurzem Wege zu berechnen. Das Studium der Abhandlung setzt die Bekanntschaft mit Paucker's Bezeichnungsweise voraus (2).

Bienaymé (3) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs man bei der Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate auf solche Aufgaben, welche mehrere unbekannte Gröfsen enthalten, seither mit Unrecht den wahrscheinlichen Fehler jeder Unbekannten für sich berechnet habe, gleichgültig wie grofs der Fehler der übrigen sei. Die Wahrscheinlichkeit, dafs sämmtliche Fehler nicht aus gewissen Grenzen heraustreten, sei dem Product der Wahrscheinlichkeiten, dafs jeder einzelne Fehler innerhalb dieser Grenzen liege, gleich. Bienaymé giebt Anweisung, wie man mit Rücksicht hierauf die Fehler des ganzen Systems gleichzeitig berechnen könne.

(1) Petersb. Acad. Bull. X, 83. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 1. — (3) Compt. rend. XXXIII, 458; Bericht darüber von Liouville Compt. rend. XXXIV, 90; Liouville's Journ. de Mathem. XVII, 31.

Theorie der kleinsten Quadrate.

Eine übersichtliche Darstellung der Methode der kleinsten Quadrate ist von Dienger (1) gegeben worden.

Graphische Darstellung von Naturgesetzen.

Maus (2) hat eine neue Methode vorgeschlagen, Naturgesetze graphisch darzustellen. Der Gedanke des Verfassers ist indessen in der uns vorliegenden Notiz nicht deutlich genug entwickelt, um hier näher darauf eingehen zu können.

Mafs- und Gewichtsvergleichung.

Lasch (3) hat mit Zugrundelegung der Regnault-schen Bestimmungen das absolute Gewicht eines Liters trockner atmosphärischer Luft zu Berlin bei 0° und 760mm Druck = 1 gr, 293685 berechnet, und bei dieser Gelegenheit einige, wiewohl höchst unbedeutende Verbesserungen an den Regnault'schen Zahlenrechnungen angebracht. Er leitet ferner durch umständliche Reductionen eine genaue Vergleichung der preufsischen Mafse und Gewichte mit den französischen und englischen ab.

Molecularwirkungen. Capillaritätserscheinungen.

Eine Abhandlung über die Capillarität ist jetzt erst veröffentlicht worden, welche von einem Schüler Savart's, mit Namen Simon, in dem Laboratorium des ersteren ausgeführt und bereits am 17. Mai 1841 der Pariser Academie vorgelegt worden, in Folge des Todes des Verfassers aber liegen geblieben war (4). Obschon seitdem eine ziemlich grofse Anzahl Arbeiten über denselben Gegenstand erschienen ist, so verdient doch die vorliegende auch jetzt noch in vollem Mafse die Beachtung der Physiker, denn die Versuche scheinen mit grofser Genauigkeit ausgeführt zu sein und die gewonnenen Resultate sind in einigen Punkten von denen früherer wie neuerer Arbeiten abweichend.

(1) Grunert's Archiv f. Mathem. und Physik, XVIII, 149. — (2) Instit. 1851, 92. — (3) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. III, 321. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXXII, 5; J. Phys. Ausl. II, 257; im Ausz. Arch. ph. nat. XVII, 270.

Capillaritätserscheinungen.

Die Durchmesser der weiteren Röhren wurden mittelst eines Kathetometers, die der engeren mit Hülfe des Mikroscops und eines Glasmikrometers, auf welchem ein Millimeter in 100 Theile getheilt war, gemessen. Die Versuchsmethoden sind theils die bekannten. Es ist aber auch bei den engen Röhren eine dem Verfasser eigenthümliche in Anwendung gebracht worden, deren Princip aus dem Folgenden verständlich werden wird. Man denke sich eine vertical gestellte Capillarröhre, deren unteres Ende die Oberfläche des Wassers nur eben berührt; dasselbe wird in der Röhre bis zu der ihrem Durchmesser entsprechenden Höhe ansteigen. Verbindet man dann das obere Ende der letzteren mit einem Gefäfse, in welchem Luft allmälig verdichtet werden kann, so sinkt die flüssige Säule bei wachsender Spannkraft der Luft. Endlich wird ihre Höhe Null, und kurz darauf, bei fortdauernder Zunahme der Luftdichte, tritt eine Luftblase aus. Wenn nun an dem Verdichtungsapparate ein Manometer mit Wasser angebracht ist, so zeigt der Versuch, dafs in dem Augenblicke des Austrittes der Luftblase die flüssige Säule im Manometer genau dieselbe Höhe erreicht, welche das Wasser im Capillarrohr Anfangs angenommen hatte. Diesen Erfahrungssatz einmal festgestellt, konnte also die Capillarerhebung in Röhren von ungleicher Weite mit Hülfe eines Manometers bestimmt werden.

Da die Erhebung der Flüssigkeit vom Durchmesser der Röhre an dem Punkt abhängt, an welchem sich das Ende der Säule befindet, und da dieser Punkt bei dem beschriebenen Verfahren an der Mündung der Röhre liegt, wo sich die Blasen entwickeln, so braucht die Röhre gar nicht cylindrisch zu sein, wenn nur ihr innerer Rand kreisförmig ist. Die letztere Bedingung ist aber viel leichter als die erstere zu erreichen.

Die halbkugelförmige Höhlung, welche die Flüssigkeit in dem Augenblicke bildet, da eine Luftblase eben entstehen will, hält einer um so gröfseren Luftspannung das Gleichgewicht, je kleiner ihr Durchmesser ist. Diese

Capillaritätserscheinungen.

Krümmung kann demnach bei genügender Kleinheit ihres Halbmessers einer ausdehnenden Kraft selbst von mehreren Atmosphären Druck widerstehen. Mit Recht folgert Simon, dafs auf die Umfangsfläche einer vollständig kugelförmigen Höhlung ein gleich starker Druck ausgeübt werden müsse, dafs daher kleine Gasblasen im Wasser einer viel gröfseren verdichtenden Kraft unterworfen seien, als man sich gewöhnlich vorstellt. Erwägt man, dafs diese Capillarwirkung der Entbindung von Gasblasen aus dem Wasser als Widerstand entgegentritt, so begreift es sich, warum es so schwer hält, die letzten Spuren von Luft aus einer Flüssigkeit zu entfernen, und warum luftfreies Wasser in offenen Gefäfsen erst bei einer Temperatur, die den Siedepunkt weit übersteigt, zum Aufwallen kommt.

Das angedeutete Verfahren scheint insbesondere geeignet, um die Capillarerhebung verschiedener Flüssigkeiten in derselben Röhre, so wie einer und derselben Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen, möglichst unabhängig von fremdartigen Einflüssen zu vergleichen.

Für die Haarröhrchenerhebung einiger Flüssigkeiten (bei den Salzen gesättigter Lösungen derselben) gibt Simon die folgenden Verhältnifszahlen;

Wasser	1,000	Unterschwefelsäure	0,979
Chlorammonium	1,077	Salpetersäure	0,872
Salpeters. Kupferoxyd	1,012	Schwefelsäure	0,824
Schwefels. Kupferoxyd	1,007	Schwefelkohlenstoff	0,476
Schwefels. Kali	1,007	Holzgeist	0,859
Schwefels. Eisenoxydul	0,989	Schwefeläther	0,280

Die Erhebung des Wassers in den eigentlichen Capillarröhren steht nach den bisherigen Erfahrungen im umgekehrten Verhältnisse zur Röhrenweite. Diefs ist aber nach Simon nicht genau wahr; vielmehr erhält man durch Multiplication der gehobenen Wassersäule mit dem Durchmesser des Rohrs einen um so gröfseren Werth, je engere Röhren man betrachtet hatte. Die Unterschiede sind jedoch sehr klein und lassen sich noch etwas verringern,

Capillaritätserscheinungen.

wenn man, was Simon unterlassen hatte, die Correction wegen des Gewichtes des Meniscus anbringt (1).

Die Erhebung des Wassers zwischen parallelen Scheiben verhält sich nach Simon zu derjenigen in Röhren, nicht wie man bisher vorausgesetzt hatte, wie 1 : 2, sondern wie 1 : 3, oder besser wie der Durchmesser zur Peripherie.

Wenn man ein enges, offenes Glasrohr senkrecht in eine Flüssigkeit taucht und dann wieder herauszieht, nachdem man das obere Ende verschlossen hat, so bildet sich bekanntlich am unteren Ende ein convexer Meniscus, ohne dafs die flüssige Säule ausfliefst. Duprez (2) hat die, übrigens keineswegs neue Ansicht aufgestellt, dafs es nicht blofs der Luftdruck sei, welcher bei diesem Versuche das Wasser zurückhalte, sondern dafs auch die Capillarität hierbei eine Rolle spiele. Er glaubt gefunden zu haben, dafs das capillare Gleichgewicht der die Mündung des Rohrs umgrenzenden flüssigen Fläche erst bei $21^{mm},44$ unbeständig werde, und dafs demgemäfs das Wasser in cylindrischen Röhren bis zu dieser Weite, aber in keinen weiteren verbleiben könne. Ihm selbst gelang der Versuch mit einem Rohr von $19^{mm},85$ Durchmesser (3).

Absetzen pulverförmiger Körper aus Flüssigkeiten.

Scheerer (4) hat sich mit der bekannten Erscheinung beschäftigt, dafs die Klärung trüber Flüssigkeiten durch Zusatz kleiner Mengen von Alaun, Schwefelsäure, sowie verschiedener anderer Säuren und saurer Salze ungemein beschleunigt werden kann. In der Hoffnung, über die Ursache dieses Verhaltens Licht zu verbreiten, hat er einige Versuche über das Abreifsen ebener Scheiben von Wasser, welchem Schwefelsäure in verschiedenen Verhältnissen zugesetzt war, so wie über das Gewicht abfallender Tropfen angestellt. Zu neuen Resultaten haben seine Untersuchungen nicht geführt.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 5 f. — (2) Aus Bull. de l'acad. de Belgique, XVII, 312 in J. Phys. Ausl. II, 12. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 2. — (4) Pogg. Ann. LXXXII, 419; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 419.

Auflösung des flüssigen Strahls in Tropfen.

Billet-Sélis (1) empfiehlt folgendes Mittel, um die Zertheilung des ausfließenden Wasserstrahls in Tropfen bequem beobachten oder auch mehreren Personen zugleich zeigen zu können. Will man die flüssige Ader allein betrachten, so wird eine Scheibe, die radial eine schmale Spalte besitzt, mit großer Schnelligkeit gedreht. Man gewahrt dann deutlich sowohl die großen Tropfen und die kleinen dazwischen, als auch die Anschwellungen, welche, indem sie längs dem klaren Theil hinabgleiten, die Ankunft der vereinzelten Tropfen vorbereiten. Um sie auf eine weiße Tafel zu projiciren und dadurch einer größeren Versammlung auf einmal sichtbar zu machen, wird jenseits der durch einen Streifen Sonnenlicht stark beleuchteten Ader im Abstande f eine achromatische Linse aufgestellt, und jenseits dieser Linse im Abstande f', der dem ersteren conjugirt ist, die weiße Tafel. Dadurch erhält man ein reelles Bild der Ader, das zwar undeutlicher und verworrener als sie selbst ist, aber sogleich scharf wird und die Tropfen wie die ringförmigen Anschwellungen zeigt, wenn man die rotirende Scheibe einschaltet (2).

Leidenfrost'scher Versuch. (S. g. sphäroidaler Zustand.)

Person (3) findet, daß ein Tropfen Wasser in einem zu einem wagerechten Ring gebogenen Platindraht, dicht über den Boden eines glühenden Tiegels gehalten, äußerst langsam verdampft; daß folglich die Menge eindringender strahlender Wärme nur sehr gering sein kann. Die Verdampfung erfordert in diesem Falle noch längere Zeit, als wenn der Tropfen auf der glühenden Fläche herumrollt.

Van Kerkhoff (4) hat die sternförmige Gestalt, welche der Leidenfrost'sche Tropfen in manchen Fällen annimmt, studirt (5). Er findet mittelst aufgestreuten Kohlenpulvers, daß an der oberen Fläche der Sternform eine

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXI, 326; Pogg. Ann. LXXXIII, 597; J. Phys. Ausl. II, 126. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 8. — (3) Compt. rend. XXXII, 462; Instit. 1851, 105; J. Phys. Ausl. II, 111. — (4) Pogg. Ann. LXXXIV, 186. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1850, 12 f.

Leidenfrost'scher Versuch. (S.g. sphäroïdaler Zustand.)

Bewegung vom Umfange zum Centrum herrscht, an der unteren Fläche dagegen eine Bewegung vom Centrum zum Umfange. Das Kohlenpulver wurde gerade im umgekehrten Sinne getrieben, wenn sich Dampfblasen aus der Mitte des Tropfens erhoben.

Auch Horsford (1) hat die Tropfenform der Flüssigkeiten, sowohl wenn sie auf kalter, wie auf erhitzter Unterlage eintritt, zum Gegenstande seines Nachdenkens gemacht. Neues hat er nicht mitgetheilt.

Endosmose.

Béclard (2) stellt als Resultate einer von ihm ausgeführten, aber noch nicht veröffentlichten Arbeit über Absorption und Ernährung einige die Endosmose betreffende Sätze auf, welche der näheren Begründung zu dringend zu bedürfen scheinen, um sie vor dem Erscheinen der ausführlicheren Abhandlung zum Gegenstande einer Besprechung machen zu können.

Diffusion der Flüssigkeiten.

Graham (3) hat seine Untersuchungen über die Diffusion der Flüssigkeiten (4) fortgesetzt. Die Versuche wurden in derselben Weise wie früher angestellt; die Zusammensetzung der Lösungen drückt er jetzt durch den Procentgehalt derselben an wirksamer Substanz aus (früher durch Angabe, wieviel wirksame Substanz auf 100 Theile Wasser kam). Wir stellen hier die hauptsächlichsten Resultate dieser neueren Arbeit tabellarisch zusammen, wieviel Substanz (in Grains ausgedrückt) unter sonst ähnlichen Umständen aus einer wässerigen Lösung vom Procentgehalt A während B Tagen bei C° in das umgebende Wasser diffundirte:

(1) Chem. Gaz. 1851, 126; Dingl. pol. J. CXXI, 55. — (2) Compt. rend. XXXIII, 1; Instit. 1851, 217; J. Phys. Ausl. III, 93. — (3) Phil. Trans. f. 1850, 805; im Ausz. Chem. Soc. Qu. J. IV, 83; Chem. Gaz. 1851, 186; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 197. — (4) Vgl. über die früheren Jahresber. f. 1850, 15.

Substanz.	A pC.	B Tage	C°	Diffund.	Substanz.	A pC.	B Tage	C°	Diffund.
Chlorwasserstoff	1	5	10,5	7,41	Chlorstrontium	1	8,57	17,2	6,09
» »	2	»	10,5	15,04	»	2	»	»	11,66
» »	2	»	15,4	16,55	»	4	»	»	23,56
» »	4	»	10,5	30,72	»	8	»	»	44,46
» »	8	»	»	67,68	Chlorcalcium	1	11,43	17,7	7,92
Jodwasserstoff	2	»	»	15,11	»	2	»	»	15,35
Bromwasserstoff	2	»	15,4	16,58	»	4	»	»	30,78
Brom	0,864	10	15,6	5,84	»	8	»	»	61,56
Cyanwasserstoff *)	1,766	5	17,9	11,68	»	1	»	10,4	6,51
Salpeters. - hydrat	1	»	10,7	6,99	Chlormangan	1	»	»	6,63
» »	2	»	»	14,74	Salpeters. Magnesia	1	»	»	6,49
» »	4	»	»	28,76	» Kupferox.	1	»	»	6,44
» »	8	»	»	57,92	Chlorzink	1	»	»	6,29
Schwefels. - hydrat	1	10	9,8	8,69	Chlormagnesium	1	»	»	6,17
» »	2	»	»	16,91	Kupferchlorid	1	»	»	6,06
» »	4	»	»	33,89	Eisenchlorür †)	1	»	11,9	6,30
» »	8	»	»	68,96	Schwefels. Magnesia	1	16,17	18,5	7,31
Chromsäure	1,762	»	19,6	19,78	» »	2	»	»	12,79
Essigs. ($C_4H_4O_4$)	2	»	9,3	11,31	» »	4	»	»	23,46
» »	4	»	»	22,02	» »	8	»	»	42,82
» »	8	»	»	41,80	» »	8	»	17,1	42,66
Schweflige Säure	1	»	20,1	8,09	» »	16	»	»	75,06
» »	2	»	»	16,96	» »	24	»	»	102,04
» »	4	»	»	33,00	Schwefels. Zinkox.	1	»	18,5	6,67
» »	8	»	»	66,38	» »	2	»	»	12,22
Ammoniak	1	4,04	17,4	4,93	» »	4	»	»	23,12
»	2	»	»	9,59	» »	8	»	»	42,26
»	4	»	»	19,72	» »	8	»	17,1	39,62
»	8	»	»	41,22	» »	16	»	»	74,40
Alkohol	2	10	9,8	8,62	» »	24	»	»	101,42
»	4	»	»	16,12	Schwefels. Thonerde	1	»	18,5	5,48
»	8	»	»	35,50	» »	2	»	»	10,21
Salpeters. Baryt	1	11,43	17,8	7,72	» »	4	»	»	19,28
» »	2	»	»	15,04	» »	8	»	»	33,52
» »	4	»	»	29,60	Salpeters. Silberox.	2	7	17,4	13,61
» »	8	»	»	54,50	» »	4	»	»	26,34
Salpeters. Strontian	0,82	»	10,8	5,59	» »	8	»	»	51,88
Salpeters. Kalk	1	»	17,8	7,66	Salpeters. Natron	2	»	»	12,35
» »	2	»	»	15,01	» »	4	»	»	23,56
» »	4	»	»	29,04	» »	8	»	»	47,74
» »	8	»	»	55,10	Chlornatrium	1	»	»	6,32
Essigs. Baryt **)	1	16,17	11,9	7,50	»	2	»	»	12,37
Essigs. Bleioxyd***)	1	»	11,7	7,84	»	4	»	»	24,96
Chlorbaryum	1	8,57	17,2	6,32	»	8	»	»	48,44
»	2	»	»	12,07	»	2	»	15,6	12,14
»	4	»	»	23,96	Jodnatrium	2	»	15,4	12,18
»	8	»	»	45,92	Bromnatrium	2	»	»	12,14

*) Durch Zusatz von schwefels. Kali war die Lösung auf 1,014 spec. Gew. gebracht. — **) Die Lösung enthielt auch etwa 2 pC. freie starke Essigsäure. — ***) Desgl. — †) Bei den Versuchen mit Eisenchlorid zeigte sich fast stets eine Zersetzung desselben durch die Diffusion.

Substanz.	A pC.	B Tage	C	Diffund.	Substanz.	A pC.	B Tage	C°	Diffund.
Chlorkalium	2	5,716	15,4	12,24	2f.kohlens.Ammon.	1	8,08	20,1	6,91
Bromkalium	2	"	"	12,46	" " "	2	"	"	13,65
Jodkalium	2	"	"	12,51	" " "	4	"	"	27,00
Chlorammonium	1	"	11,7	5,99	" " "	8	"	"	50,10
2fach-kohlens. Kali	1	8,08	20,1	7,23	2f.kohlens. Natron	1	9,87	"	7,31
" " "	2	"	"	14,05	" " "	2	"	"	13,81
" " "	4	"	"	26,72	" " "	4	"	"	26,70
" " "	8	"	"	52,01	" " "	8	"	"	52,38
					Salzs. Morphin	2	11,43	17,8	11,60
					" Strychnin	2	"	"	11,49

Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff und Bromwasserstoff zeigen nahe gleiche Diffusibilität; ebenso die salpeters. Salze von Baryt, Strontian und Kalk; viele andere Fälle dieser Art gehen aus den oben verzeichneten Resultaten hervor. Graham hebt namentlich hervor, dafs die Chlorverbindung und das salpeters. Salz desselben Metalls häufig dieselbe Diffusibilität zeigen, dafs dasselbe bei vielen isomorphen Salzen stattfindet, und auch bei den entsprechenden Salzen von zwei organischen Basen. Aus Versuchen mit Chlorwasserstoff und Chlorkalium, wo die Zunahme der diffundirten Menge mit der Zunahme der Zeit bestimmt wurde, folgert Graham, dafs hier die Quadrate der Zeiten, in welchen gleiche Mengen beider Substanzen diffundiren, in constantem Verhältnifs zu einander stehen. Hinsichtlich einzelner Bestimmungen, welchen Einflufs der Zusatz von Säure zu der Lösung eines Salzes auf die Diffusibilität desselben ausübt u. a., haben wir wohl Gelegenheit, bei späteren Berichten über diese Untersuchungen, welche Graham fortsetzt, zurückzukommen.

In einer weiteren Fortsetzung (1) theilt Graham folgende Resultate mit über die Diffusion der Lösungen von Kali- und Natronverbindungen; wir geben sie mit denselben Abkürzungen, wie sie in dem Vorhergehenden angewendet wurden. Diese Resultate gelten sonst für dieselben Umstände, wie sie für die zunächst vorhergehenden statt hatten.

(1) Phil. Trans. f. 1850, II, 483; im Ausz. Chem. Gaz. 1851, 256; Pharm. Centr. 1851, 594.

Substanz.	A pC.	B Tage	C°	Dif-fund.	Substanz.	A pC.	B Tage	C°	Dif-fund.
Kalihydrat	1	4,04	17,4	6,56	Schwefligs. Natron	2	9,9	15,3	11,83
„	2	„	„	12,84	Unterschwefligs.				
„	4	„	„	25,04	Kali	2	8,08	15,4	12,37
„	8	„	„	52,24	Unterschwefligs.				
Natronhydrat	1	4,95	17,3	5,81	Natron	2	9,9	15,5	11,89
„	2	„	„	11,09	Aetherschwefels.				
„	4	„	„	20,86	Kali	2	8,08	15,4	12,60
„	8	„	„	40,44	Aetherschwefels.				
Kohlens. Kali	1	8,08	17,6	6,13	Natron	2	9,9	15,3	13,03
„ „	2	„	„	11,92	Oxals. Kali	1	8,08	15,5	6,20
„ „	4	„	„	22,88	„ „	2	„	„	12,17
„ „	8	„	„	45,44	„ „	4	„	„	23,04
Kohlens. Natron	1	9,9	17,4	6,02	„ „	8	„	„	42,82
„ „	2	„	„	11,70	Oxals. Natron	1	9,9	15,5	6,24
„ „	4	„	„	21,42	Essigs. Kali	1	8,08	15,7	6,44
„ „	8	„	„	39,74	„ „	2	„	„	12,52
Schwefels. Kali	1	8,08	15,7	6,16	„ „	4	„	„	23,44
„ „	2	„	„	11,60	„ „	8	„	„	47,26
„ „	4	„	„	22,70	Essigs. Natron	1	9,9	15,3	6,67
„ „	8	„	„	43,92	„ „	2	„	„	12,46
Schwefels. Natron	1	9,9	15,5	6,33	„ „	4	„	„	25,04
„ „	2	„	„	12,00	„ „	8	„	„	48,04
„ „	4	„	„	21,96	Weins. Kali	2	8,08	15,5	10,96
„ „	8	„	„	41,38	Weins. Natron	2	9,9	15,3	10,65
Schwefligs. Kali	2	8,08	15,3	11,63					

Bei dreiwöchentlicher Diffusion einer 4procentigen Lösung von weins. Natron-Kali in eine 9mal so grofse Menge Wasser bei 13°,3 fand Zerlegung des ersteren Salzes statt, in der Art, dafs in dem in die obere Wasserschicht Uebergegangenen 3,68 weins. Kali auf 1,17 weins. Natron enthalten waren.

Atomenlehre. Molecularconstitution der Körper.

Zantedeschi hat eine neue Theorie der Molecularconstitution der Körper aufgestellt, von welcher uns nur ein kurzer Auszug (1) bekannt geworden ist. Hiernach bestehen alle Körper aus nebeneinander befindlichen, aber nicht continuirlich mit einander verbundenen Theilchen, welche sehr elastisch seien. Diese Theilchen bilden moleculare Gruppen und Systeme, die gegen einander in verschiedener Weise gelagert sein können. Die Flüssigkeiten

(1) Compt. rend. XXXII, 771; Phil. Mag. [4] II, 249.

bestehen aus Moleculargruppen, die stark zusammengedrückt seien und wenig unter sich zusammenhängen; die festen Körper bestehen aus weniger stark zusammengedrückten Gruppen, die unter sich stärker zusammenhängen; die Gase endlich bestehen aus Gruppen, die noch weniger stark zusammengedrückt seien und viel weniger Zusammenhang unter sich haben. Durch solche Annahmen und geeignete Hypothesen über die Veränderung des Verhältnisses zwischen der anziehenden Kraft und der Elasticität der Molecule glaubt Zantedeschi Alles, was man von physikalischen und chemischen Eigenschaften der Körper beobachtet hat, erklären zu können.

Molecularconstitution der Körper.

Frankenheim (1) hat nachzuweisen gesucht, dafs mit dem festen Zustand das Krystallinischsein stets wesentlich verbunden sei. Allerdings können die Krystallindividuen der Pulver und die Aggregate derselben manchmal so klein sein, dafs ihre Gestalt nicht erkannt werden könne, aber wo eine Form überhaupt zu erkennen sei, zeige sich auch krystallinische Structur. Kugel-, Cylinder- oder Blasenform finde sich an den kleinsten Theilchen sogenannter amorpher Körper niemals. Der muschlige Bruch könne sich vollkommen bei Aggregaten finden, deren krystallinische Gemengtheile mikroscopisch seien. Die hauptsächlichste Eigenthümlichkeit der s. g. amorphen Substanzen, bei dem Erwärmen allmälig aus dem festen Zustand in den flüssigen überzugehen, zeige sich auch bei Substanzen, welche nachweisbar krystallinische Structur haben, und fehle mitunter bei s. g. amorphen; jener allmälige Uebergang aus dem festen Zustande in den flüssigen trete immer dann ein, wenn ein Körper aus ungleichartigen Gemengtheilen bestehe, die fähig seien sich aufzulösen oder in einander überzugehen. Letzteres sei der Fall bei den allotropischen Modificationen einer und derselben Substanz; von diesen allotropischen Modificationen sei eine jede inner-

Amorphismus und Krystallisation.

(1) J. pr. Chem. LIV, 430; Pharm. Centr. 1852, 186. 199.

Amorphismus und Krystallisation.

halb gewisser Temperaturgrenzen die hierfür eigentlich normale, gehe oberhalb der höheren Temperaturgrenze in eine andere, falls diese noch existire, sofort über, während sie unterhalb der unteren Temperaturgrenze in einer Art von labilem Zustande sei, aus welchem sie in den für diese niedrigere Temperatur normalen oder stabilen Zustand überzugehen strebe, was namentlich durch Berührung mit einem Krystall der letzteren Modification oder durch angemessene Temperaturerhöhung oder durch Erschütterung eingeleitet und befördert werde.

Krystallbildung.

Ebelmen hat seine schon früher (1) begonnenen Versuche über Darstellung von Krystallen auf trockenem Wege fortgesetzt (2), die Eigenschaften der jetzt in grösserer Menge erhaltenen Producte genauer bestimmt, und die Analyse der meisten ausgeführt. Wie früher, mischte er die Bestandtheile der zu erhaltenden Verbindung mit Borsäure, brachte die Mischung zum Schmelzen, und verflüchtigte die Borsäure theilweise durch anhaltendes (oft mehrere Tage lang andauerndes) Erhitzen, wo sich Krystalle der Verbindung ausschieden. Zum Erhitzen dienten ihm für viele der folgenden Darstellungen die Oefen in der Bapterosses'schen Fabrik gebrannter Thonknöpfe zu Paris, wo die Muffeln anhaltend bei anfangender Weissglühhitze erhalten werden. Die Temperatur der von ihm früher ausschliesslich benutzten Porcellanöfen zu Sèvres ist vielleicht etwas höher, aber nur für kürzere Zeit, und die Gasatmosphäre in denselben wirkt in einzelnen Fällen reducirend. — *Thonerde - Magnesia* (Magnesia - Spinell; MgO, Al_2O_3) stellte er jetzt in grösseren Krystallen ($O . O\infty$) dar, deren Kanten bis zu 4 Millimeter massen; die zuerst sich absetzenden waren stark gefärbt, die später sich absetzenden fast farblos; das spec. Gew. fand er 3,452.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 23. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXIII, 34; J. pr. Chem. LIV, 143; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 205; in Ausz. Compt. rend. XXXII, 330. 713; Instit. 1851, 73. 180; Pharm. Centr. 1851, 293; J. Phys. Ausl. II, 101.

Krystall-bildung.

— *Thonerde-Zinkoxyd* (Gahnit; ZnO, Al_2O_3) wurde in farblosen Oktaëdern erhalten, deren Härte gröfser als die des Quarzes und deren spec. Gew. = 4,58 ist. — Krystalle von *Thonerde-Beryllerde* (Cymophan; BeO, Al_2O_3) erhielt er jetzt viel gröfser als früher, indem er dem zu schmelzenden Gemenge von Thonerde, Beryllerde und Borsäure noch kohlens. Kalk zusetzte. Die ausgeschiedenen, von einer anderen krystallisirten Verbindung $3\ Al_2O_3$, BO_3 getrennten, durchsichtigen und nur schwach grünlichen Krystalle hatten bis zu 6 Millimeter Länge, 3,759 spec. Gew., und ritzten den Topas; ihre Form, Winkel und Zwillingsbildung waren die des natürlich vorkommenden Cymophans. War etwas zweifach-chroms. Kali zugesetzt worden, so waren die Krystalle dunkelgrün. — *Chromoxyd-Manganoxydul* (MgO, Cr_2O_3) wurde in eisengrauen mikroscopischen Oktaëdern vom spec. Gew. 4,87 erhalten, welche härter sind als Quarz und durch Säuren nicht angegriffen werden. — *Chromoxyd-Zinkoxyd* (ZnO, Cr_2O_3) bildet kleine glänzende schwarzgrüne Oktaëder von gleicher Härte und 5,309 spec. Gew. — *Eisenoxyd-Zinkoxyd* (Franklinit; ZnO, Fe_2O_3) bildet mikroscopische glänzende schwarze Oktaëder von 5,132 spec. Gew. — Aus einer Mischung von Magnesia und Borsäure krystallisirte bei theilweiser Verdampfung der letztern *bors. Magnesia* $3\ MgO$, BO_3 in strahligen perlmutterglänzenden Krystallen von 2,987 spec. Gew. War noch Chromoxyd zugesetzt, so enthielten die Höhlungen der Masse (nicht, wenn die stärkere Hitze des Porcellanofens angewendet wurde) unter den Krystallen von Chromoxyd-Magnesia auch mikroscopische, grasgrüne, durchsichtige prismatische Krystalle von 3,82 spec. Gew. und der Zusammensetzung $3 Cr_2O_3 + 2 BO_3 + 6 MgO$; auch eine entsprechende Eisenoxydverbindung $3\ Fe_2O_3 + 2\ BO_3 + 6\ MgO$ wurde erhalten, in kleinen schwarzen prismatischen Krystallen von 3,85 spec. Gew. — *Chrysolith* (Peridot; $3\ MgO$, SiO_3) krystallisirte aus einer Mischung von Kieselerde, Magnesia und Borsäure in schwach-gelblichen durchsichtigen Krystallen von mehreren

Krystallbildung.

welche durch sehr verdünnte Säuren nicht angegriffen werden. *Nickeloxydul* in grünen, ebenso gestalteten Krystallen von 6,80 spec. Gew. erhielt er in gleicher Weise; dieses hat dasselbe spec. Volum wie die isomorphe Magnesia, und wird durch Säuren fast gar nicht angegriffen. Kiesels. Eisen gab mit Kalk in verdünnten Säuren löslichen kiesels. Kalk und *Eisenoxydoxydul* (Magneteisen; FeO, Fe_2O_3) als einen krystallinischen Sand; eine Mischung von Kieselsäure, Titansäure und Alkali gab mit Kalk *titans. Kalk* mit den Eigenschaften des Perowskits; eine Mischung von Kieselsäure, Tantalsäure, Eisenoxyd und Kali gab mit Kalk krystallinische Verbindungen, die dem Tantalit und dem Pyrochlor analog waren.

Auch Sénarmont hat seine Versuche über Nachbildung von Mineralien, und namentlich von krystallisirten, fortgesetzt, und die neuen Resultate zusammen mit den schon früher erhaltenen veröffentlicht (1). Was davon nicht schon in unseren früheren Berichten (2) enthalten ist, findet sich bei: Chlormetalle, Kupfer, Arsen, Kieselerde, kohlens. Kupferoxyd, schwefels. Baryt, Fluorcalcium, Schwefelmetalle, angegeben.

Daubrée (3) hat gleichfalls seine früheren Versuche (4) über Nachbildung krystallisirter Mineralien fortgesetzt. Durch Ueberleiten der Dämpfe von Phosphorchlorid über dunkelroth glühenden Kalk, wo die Absorption des ersteren unter lebhaftem Erglühen vor sich ging, und Behandeln der entstehenden Masse mit Wasser und siedender Essigsäure erhielt er als Rückstand ein körniges Pulver von der Zusammensetzung des *Apatits* (3[3 CaO, PO_5] + CaCl), welches unter dem Mikroscop hexagonale Pris-

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXII, 129; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 212; im Ausz. Compt. rend. XXXII, 409; Instit. 1851, 97. — (2) Jahresber. f. 1849, 224; Jahresber. f. 1850, 254. 266. 326. — (3) Ann. min. [4] XIX, 684; im Ausz. Compt. rend. XXXII, 625; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 222; J. pr. Chem. LIII, 123; Pharm. Centr. 1851, 584. — (4) Jahresber. f. 1849, 11.

men mit den basischen Endflächen zeigte. — Durch Ueberleiten von Fluorsilicium über hellrothglühende Thonerde erhielt er eine Masse von 3,49 spec. Gew., welche das chemische Verhalten und annähernd die Zusammensetzung des *Topases* zeigte.

Krystallbildung.

Untersuchungen Durocher's über die Nachbildung krystallisirter Mineralien sind bis jetzt nur auszugsweise (1) bekannt geworden. Durocher läfst die Substanzen, durch deren gegenseitige Einwirkung die hervorzubringende Substanz ausgeschieden werden soll, in dem gas- oder dampfförmigen Zustand bei Temperaturen zwischen 100° und der Rothglühhitze zusammentreten. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Dämpfe flüchtiger Metallverbindungen (meist der Chloride) erhielt er so Zinkblende, Schwefelkies, Bleiglanz, Kupferglanz, Silberglanz, Wismuthglanz und Grauspiefsglanzerz in Krystallen, welche denen der natürlich vorkommenden entsprechen; durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dämpfe, welche mehrere Metalle enthielten, Fahlerz. In entsprechender Weise erhielt er verschiedene Metalle, Arsenverbindungen, Oxyde und Salze krystallisirt. Nach dem Erscheinen der ausführlicheren Abhandlung Durocher's werden wir Genaueres über die von ihm erhaltenen Resultate mittheilen.

Krystallographie.

J. H. T. Müller (2) hat eine allgemeine Formel entwickelt, aus den Parametern zweier Flächen, bei längs einander fallenden Axen, den Neigungswinkel dieser Flächen zu bestimmen.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

Hausmann (3) hat Krystalle von Karstenit (Anhydrit, CaO, SO_3; vgl. den Bericht über Mineralogie) untersucht, deren Form mit Krystallisationen, wie sie am Schwerspath und am Cölestin vorkommen, Aehnlichkeit hat, und gefunden, dafs sich für den Karstenit ungezwungen eine ähnliche Grundform wie für diese beiden andern Mineralien annehmen läfst, und dafs dann die entsprechen-

(1) Compt. rend. XXXII, 823. — (2) Pogg. Ann. LXXXIV, 539. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 64; Pogg. Ann. LXXXIII, 572; Jahrb. Miner. 1852, 217; Instit. 1851, 189.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

den Winkel dieser drei schwefels. Salze einander sehr nahe kommen. Auch das schwefels. Kali läfst sich den vorhergehenden Salzen in dieser Beziehung anschliefsen, wenn man die von Mohs und von Mitscherlich als Brachydiagonale betrachtete Axe als Hauptaxe annimmt; und das wasserfreie schwefels. Natron gleichfalls, wenn man die von Mitscherlich als Makrodiagonale betrachtete Axe als Hauptaxe annimmt und die von Mitscherlich als P betrachteten Flächen mit $\frac{1}{2}$ P bezeichnet. Unter Voraussetzung der so sich ergebenden Grundformen zeigen sich für diese schwefels. Salze folgende Beziehungen zwischen den entsprechenden Axen und Winkeln und den specifischen Volumen, für welche letztere Eigenschaft H. Kopp gezeigt hatte, dafs die specifischen Volume zweier homöomorpher Substanzen sich um so näher kommen, um je gröfser die Uebereinstimmung in den Axen und Winkeln der beiden Substanzen ist:

	Spec. Vol.	Axenverhältnifs	Winkel von ∞P		$\breve{P}\infty$		$\bar{P}\infty$	
KO, SO_3	32,98	0,7431 : 1 : 0,5717	120°	29′	106°	46′	75°	8′
NaO, SO_3	26,41	0,7494 : 1 : 0,5918	118	46	106	18	76	34
BaO, SO_3	26,35	0,7659 : 1 : 0,6234	116	22	105	6	78	18
PbO, SO_3	24,06	0,7686 : 1 : 0,6084	117	20	104	55	76	49
SrO, SO_3	28,48	0,7817 : 1 : 0,6181	117	10	103	58	76	2
CaO, SO_3	23,20	0,7636 : 1 : 0,6531	113	42	105	16	81	6

Aufser diesen Fällen von Homöomorphismus bespricht Hausmann noch, dafs bei Annahme dieser Grundformen für die genannten schwefels. Salze sich einfache Beziehungen zu den kohlens. Salzen derselben Basen ergeben, insofern dann die entsprechenden Winkel der schwefels. und kohlens. Salze von Baryt, Strontian, Bleioxyd und Kalk (Arragonit) höchstens um wenige Grade von einander verschieden sind. Er erinnert weiter an den schon von Naumann hervorgehobenen Homöomorphismus zwischen salpeters. Kali und den rhombischen kohlens. Salzen, und dafs unter diesen der kohlens. Baryt die gröfste Uebereinstimmung der Winkel mit den am salpeters. Kali vorkom-

menden zeigt, wie denn auch die specifischen Volume dieser beiden Substanzen sich am nächsten kommen. Endlich bespricht er noch, wie unter den erwähnten Salzen mit gleicher Säure einige eine gröfsere Uebereinstimmung hinsichtlich des Habitus, der Spaltbarkeit und der Zwillingsbildung unter sich zeigen, als mit den andern.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

Einwürfe gegen Scheerer's Lehre vom polymeren Isomorphismus sind durch Kühn (1) erhoben und durch Scheerer (2) beantwortet worden. — Scheerer (3) hat ferner durch eine grofse Anzahl neuer Analysen von Talken und talkartigen Mineralien (vgl. den mineralogischen Theil dieses Berichts) sich in seiner Ansicht bestärkt gefunden, dafs in ähnlichen Mineralien 1 MgO durch 3 HO und 2 SiO_3 durch 3 Al_2O_3 in wechselnder Menge ersetzt werden können, und zwar ohne wesentliche Formänderung, so weit die Krystallform der untersuchten Mineralien selbst bestimmbar war. — R. Wagner (4) hat eine Abhandlung über den polymeren Isomorphismus in der organischen Chemie mitgetheilt, worin er das Gleichbleiben der Form organischer Verbindungen bespricht, wenn in ihnen 1 Atom eines Elementes durch mehrere Atome oder ein einfacherer Elementencomplex durch einen complicirteren ersetzt wird, wie z. B. dafs Ammoniumplatinchlorid ($NH_4Cl + PtCl_2$) und das Doppelsalz von salzs. Amylamin und Platinchlorid ($NC_{10}H_{14}Cl + PtCl_2$) gleiche Krystallform haben sollen; er verbreitet sich indefs hauptsächlich über solche Fälle, wo über die Krystallform der fraglichen Verbindungen noch Nichts bekannt ist.

Dana (5) hat, im Anschlufs an seine früheren Untersuchungen (6), die specifischen Volume der verschiedenen

(1) Arch. Pharm. [2] LXVI, 1. — (2) J. pr. Chem. LIII, 129. — (3) Pogg. Ann. LXXXIV, 321. — (4) J. pr. Chem. LIII, 449; Pharm. Centr. 1851, 737; Chem. Gaz. 1852, 1. — (5) Sill. Am. J. [2] XII, 204; Pharm. Centr. 1852, 169; J. pr. Chem. LV, 290; Ann. min. [4] XX, 497. — (6) Jahresber. f. 1850, 28; im Ausz. auch J. pr. Chem. LIV, 115; Pharm. Centr. 1851, 953.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

Varietäten von Turmalin betrachtet. Rammelsberg (1) hatte gefunden, dafs mit Zugrundelegung der von ihm für diese verschiedenen Varietäten aufgestellten Formeln und gefundenen spec. Gewichte sich dafür specifische Volume ergeben, welche nahezu im Verhältnifs 4 : 5 : 6 : 8 stehen. Dana macht nun darauf aufmerksam, dafs bei Division dieser specifischen Volume durch die Anzahl elementarer Atome, welche nach Rammelsberg's Formeln in 1 Atom der verschiedenen Varietäten enthalten sind, durchweg nahezu derselbe Quotient erhalten wird, oder mit anderen Worten, dafs das Verhältnifs 4 : 5 : 6 : 8 sehr nahe das der Anzahl elementarer Atome ist, welche nach Rammelsberg's Formeln 1 Atom der verschiedenen Varietäten bilden.

Delafosse (2) hat an die bekannte Thatsache erinnert, dafs häufig Substanzen von durchaus verschiedener chemischer Zusammensetzung eine sehr ähnliche Krystallgestalt besitzen, und bezeichnet mit Johnston diese Thatsache als *Plesiomorphismus.* Er zählt hierher auch das Vorkommen ähnlicher Krystallformen aus verschiedenen Systemen, dafs z. B. ein bei einer Substanz sich zeigendes Rhomboëder einem Würfel ähnlich sein kann. Zu der hauptsächlichsten Schlufsfolgerung seiner Betrachtung — die meisten mineralogischen Species seien unter sich plesiomorph — gelangt er endlich durch das einfache Hülfsmittel, dafs er nicht blofs die von den Mineralogen als Grundformen angenommenen Gestalten unter sich vergleicht, sondern auch diejenigen Formen als Vergleichungselemente benutzt, welche aus den Grundformen durch Veränderung der Axen in einfachen Verhältnissen ableitbar sind.

In einem früheren Jahresbericht (3) wurde eine Untersuchung von Delafosse über die Abhängigkeit der Krystallform von der chemischen Zusammensetzung besprochen,

(1) Jahresber. f. 1850, 742. 746. — (2) Compt. rend. XXXII, 535; Instit. 1851, 122. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 29.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

und das Unsichere der darin aufgestellten Betrachtungsweise hervorgehoben. Diese Untersuchung ist jetzt erst (1) ausführlicher veröffentlicht worden, und Dufrénoy (2) hat der Pariser Academie einen günstigen Bericht über dieselbe erstattet. Marignac (3) hat hingegen das Ungegründete der Delafosse'schen Betrachtungsweise auf das Klarste dargethan, und namentlich gezeigt, dafs die Grundansicht von Delafosse — das Krystallsystem stehe mit der Anzahl von s. g. Hüllenatomen (Wasser oder Kieselerde mit der Formel SiO), welche sich in 1 Atom einer Verbindung finden, in Zusammenhang — vollkommen unzulässig ist.

Während Delafosse nur mit der Formel SiO für die Kieselerde die Krystallform der Silicate erklären zu können glaubt, spricht Gaudin (4) aus, dafs seine Ansichten über die geheimsten Ursachen der Krystallformen mit der Formel SiO_2 für die Kieselerde stehen und fallen. Wir haben in einem früheren Jahresbericht (5) von Gaudin's Betrachtungsweise hinlänglich viel angeführt, um auf die neueren Mittheilungen desselben nicht ausführlicher eingehen zu dürfen.

Raulin (6) glaubt hinsichtlich des Dimorphismus allgemein aussprechen zu dürfen, dafs die eine von den zwei Modificationen eines dimorphen Körpers stets dem gerade-rhombischen System angehöre, und dafs diejenige Modification, welche sich natürlich vorkommend finde, immer dem System mit gröfserer Symmetrie angehöre. Nicklès (7) glaubt, diese Behauptung müsse auf die zusammengesetzteren Substanzen beschränkt werden, aber einfachere Körper können auch dimorphe Modificationen bilden, deren keine in das gerade-rhombische System gehöre.

(1) Ann. min. [4] XIX, 3. — (2) Compt. rend. XXXII, 345. — (3) Arch. ph. nat. XVII, 33. — (4) Compt. rend. XXXII, 619. 755; Instit. 1851, 148. 162. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 29. — (6) Compt. rend. XXXII, 814; Instit. 1851, 170. — (7) Compt. rend. XXXII, 853; Instit. 1851, 186.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gew.

Avogadro (1) hat seine Ansichten über specifische Volume (2) auch auf die flüssigen Verbindungen ausgedehnt. Hiernach sollen die Cubikwurzeln aus den spec. Volumen die s. g. Affinitätszahlen oder die Stellen andeuten, welche die Körper in der electro-chemischen Reihe einnehmen, und die Affinitätszahl einer Verbindung soll einfach von den Affinitätszahlen und Procentgehalten der Bestandtheile abhängen. Bei Anwendung dieser Ansichten auf die flüssigen Verbindungen behält Avogadro seinen Grundsatz bei, dafs das wahre Atomgewicht einer Verbindung von dem chemischen Aequivalentgewicht sehr verschieden sein könne; für das Wasser nimmt er z. B. an, das durch die Formel HO gegebene Aequivalentgewicht repräsentire 8 Atomgewichte Wasser, für den Weingeist, das durch die Formel $C_4H_6O_2$ gegebene Aequivalentgewicht repräsentire 16 Atomgewichte. Aus den so angenommenen Atomgewichten und den für die Siedepunkte gültigen spec. Gewichten berechnet er die spec. Volume der Flüssigkeiten, und aus diesen findet er (bezogen auf die Affinitätszahl des Goldes = 1) die Affinitätszahl des Sauerstoffs 0,252, des Wasserstoffs 2,946, des Kohlenstoffs 0,964, des Schwefels 0,953, des Phosphors 1,208, des Chlors 0,703 u. s. w., Zahlen, die sich von den aus der Betrachtung fester Verbindungen abgeleiteten (vgl. den vorigen Jahresber. S. 29) erheblich unterscheiden. Die Differenzen weifs Avogadro nur zum kleinsten Theil aus der Verschiedenheit der Affinitätszahl eines Elementes je nach dem festen oder flüssigen Zustand zu erklären.

Beziehungen zwischen den Dichtigkeiten im flüssigen und im gasförmigen Zustand.

Groshans (3) hat, im Anschlufs an frühere Untersuchungen (4), die Beziehungen zwischen den Dichtigkeiten im flüssigen und im gasförmigen Zustand einer Betrachtung unterworfen. Er findet, dafs die Expansion (das Verhält-

(1) Im Ausz. aus den Abhandl. der Turiner Academie [2] XII in Arch. ph. nat. XVII, 314. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 29. — (3) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. III, 146. — (4) Jahresber. f. 1849, 39; f. 1850, 56.

Beziehungen zwischen den Dichtigkeiten im flüssigen und im gasförmigen Zustand.

nifs der Dichtigkeiten desselben Körpers im flüssigen und im gasförmigen Zustand bei der Siedetemperatur und 760mm Druck) nahezu gleich sei bei analogen Verbindungen, in welchen Chlor, Brom und Jod entsprechende Bestandtheile sind. Substanzen, deren Siedepunkte annähernd gleich sind, zeigen nach ihm auch gewöhnlich die Regelmäfsigkeit, dafs die specifischen Gewichte der Flüssigkeiten sowie der Dämpfe (bei gleichen Temperaturen) gleich seien oder in einfachen Verhältnissen zu einander stehen; zuweilen stehen dann auch die Atomgewichte in einfachen Verhältnissen. Die vier Eigenschaften : 1) Gleichheit der Expansionen, 2) Gleichheit der Siedepunkte, 3) Gleichheit der spec. Gewichte im flüssigen Zustand oder das Dasein einfacher Verhältnisse zwischen denselben, und 4) Analogie der Zusammensetzung, scheinen ihm so von einander abzuhängen, dafs eine von ihnen das Vorkommen einer oder mehrerer der anderen begünstige. Bei dem Quecksilber sei die Expansion doppelt so grofs wie bei dem Wasser; bei dem Siedepunkt des Quecksilbers stehen die durch äquivalente Mengen der beiden Körper im flüssigen Zustand erfüllten Räume im einfachen Verhältnifs 5 : 6, im gasförmigen im Verhältnifs 5 : 3. Groshans erkennt an, dafs man scheinbare Gesetzmäfsigkeiten, auf zufälligen Uebereinstimmungen beruhend, irrig für wirklich stattfindende halten könne; er meint indefs, dafs die letzteren bald daran zu erkennen seien, dafs sie häufiger und in einer gewissen Ordnung vorkommen, und mit andern gemeinschaftlichen Eigenschaften der Körper in Analogie stehen.

Wärmelehre. Wärmebindung bei chemischer Zersetzung.

Th. Woods (1) hat den Satz, dafs bei der Zerlegung einer Verbindung eben so viel Wärme absorbirt werde, als bei der Bildung der Verbindung entwickelt

(1) Phil. Mag. [4] II, 268; J. pr. Chem. LV, 92; Arch. ph. nat. XVIII, 148; Instit. 1852, 47.

Wärmebildung bei chemischer Zersetzung.

wird, in äufserst sinnreicher Weise zu begründen gesucht. Zunächst führt er mehrere Belege an, welche aus den Arbeiten anderer Physiker zwar längst bekannt, jedoch nicht gerade in dem angedeuteten Sinne benutzt worden waren. Es gehört dahin, dafs bei der Doppelzersetzung neutraler Salze keine Wärme entwickelt wird, oder doch nur so viel, als einer vorkommenden Veränderung des Aggregatzustandes entspricht (1). Ferner, dafs bei Vertretung einer Basis durch die andere, oder eines Metalls durch das andere in Salzlösungen nur der Unterschied der Verbindungswärme beider zum Vorschein kommt (2). Ein Gramm Sauerstoff entwickelt bei seiner Verbindung mit Wasserstoff 4340 Wärmeeinheiten, bei seiner Verbindung mit Zink 5366 Einheiten. Weiter fand Woods, dafs bei Auflösung von Zink in verdünnter Schwefelsäure auf 1 Gramm Sauerstoff, welches sich mit Zink verbindet, 1025 Wärmeeinheiten entbunden werden, wobei die Verbindungswärme der Säure mit dem Zinkoxyd bereits in Abzug gebracht ist. Der Unterschied in der Oxydationswärme des Zinks, je nachdem es mit Wasserzersetzung begleitet ist oder nicht, ist daher 5366 — 1025 = 4341 Einheiten, also genau die Verbrennungswärme des abgeschiedenen Wasserstoffs. Eine ähnliche Rechnung für die Auflösung des Zinks in Salzsäure gab ein gleich befriedigendes Resultat.

Woods suchte übrigens den oben ausgesprochenen Satz noch in anderer Weise zu bestätigen. Er liefs einen electrischen Strom von 12 Daniell'schen Elementen mittelst zweier Platinstreifen in eine Glasröhre mit gesäuertem Wasser eintreten, bestimmte die während zwei Minuten entwickelte Gasmenge und die Temperaturerhöhung. Da die Stromstärke an der Tangentenboussole gemessen war, konnte bei einem zweiten Versuch ein dünner Platindraht in der nämlichen Glasröhre zwischen den Polenden ausgespannt werden, so dafs der nämliche Widerstand wie im

(1) Jahresber. f. 1850, 33. — (2) Ebendaselbst, 32.

ersten Versuche eintrat. Es fand nunmehr keine Wasserzersetzung statt, die Temperaturerhöhung aber war bedeutender; und zwar ergab sich der Unterschied der in beiden Versuchen entbundenen Wärmemengen gleich der Verbindungswärme des, im ersten Versuche entwickelten Gases. Woods änderte den Versuch noch in mehrfacher Weise ab, indem er den nämlichen dünnen Platindraht in derselben Röhre zuerst als ausschliefslichen Stromleiter, dann auch als Electroden zur Wasserzersetzung verwendete; oder indem er den Strom durch zwei ganz gleiche Röhren gleichzeitig gehen liefs, so dafs in der einen ausschliefslich Wärme, in der andern Wärme und chemische Zersetzung erzeugt wurde.

Wärmebindung bei chemischer Zersetzung.

Mechanische Theorie der Wärme.

Unter der Reihe von Arbeiten, welche über die mechanische Theorie der Wärme erschienen sind, führen wir zunächst ein Schriftchen von Mayer (1) an, worin dieser Forscher, welcher zuerst den Gedanken der Aequivalenz von Arbeit und Wärme ausgesprochen und die Aufmerksamkeit der Physiker wieder auf diese Auffassungsweise der Wärmeerscheinungen gelenkt hat, die Gesichtspunkte übersichtlich aufführt, unter welchen ihm eine solche Auffassungsweise gerechtfertigt erscheint.

Schon im vorjährigen Berichte (2) wurde erwähnt, dafs gegen die von Rankine und Clausius in ihren mathematischen Entwicklungen der Wärmetheorie gemeinschaftlich gezogene Schlufsfolgerung, wonach Dampf bei der Ausdehnung vom Maximum der Dichte aus, ohne Wärmezufuhr, sich theilweise niederschlagen müsse, von W. Thom-

(1) Bemerkungen über das mechanische Aequivalent der Wärme, von J. R. Mayer, Heilbronn 1851. In einer Notiz (Wien. Acad. Ber. VI, 601, 1851, Mai), worin Mayer das Erscheinen seines Schriftchens anzeigt, macht er auf die Wichtigkeit der mechanischen Theorie der Wärme für die Physiologie aufmerksam. Er berechnet z. B. die vom Herzen geleistete Arbeit zu $\frac{1}{115}$ Pferdekraft und findet, dafs diese Leistung der Wärme entspricht, welche aus einem Kohleverbrauch von 12 Milligrammen in der Minute entspringt. — (2) Jahresber. f. 1850, 51.

Mechanische Theorie der Wärme.

son die scheinbar widersprechende Thatsache aufgeführt wurde, dafs ein Strahl hochgespannten Dampfes, welcher aus einem Kessel austrete, die Hand nicht verbrenne, also vollkommen trocken sei. Thómson hatte diesen scheinbaren Widerspruch aus der beim Ausströmen durch Reibung entwickelten Wärme zu erklären gesucht. Clausius (1) stellt die Richtigkeit dieser Erklärung in Abrede und bemerkt, dafs Thomson die näheren Umstände, unter welchen der Dampf sich ausdehne, nicht gehörig berücksichtigt habe. Er betrachtet als ersten Fall denjenigen, in welchem der Dampf im Maximum der Dichte, abgesondert von der tropfbaren Flüssigkeit, sich ausdehnt und dabei in jedem Augenblick den Druck zu überwinden hat, welcher seiner Spannung gleichkommt. Es ist dies gerade der Fall, auf welchen sich die oben erwähnte Schlufsfolgerung bezieht. Bei der Ausdehnung erniedrigt sich die Temperatur des Dampfes von t_1 auf t_2 und die Wärmemenge Q_1, welche dabei der Gewichtseinheit Dampf mitgetheilt werden mufs, wenn sich kein Wasser absetzen soll, ist $Q_1 = \int_{t_1}^{t_2} dt \,.\, h$, wo h den im vorjährigen Berichte (2) angegebenen Werth hat. Nimmt die Spannung z. B. von 10 oder 5 Atmosphären auf Eine Atmosphäre ab, so beträgt die Wärmemenge 74,9 oder 52,1 Einheiten.

Wenn in einem zweiten Falle der von der Flüssigkeit getrennte Dampf geradezu in die Atmosphäre ausströmt, also nur den Druck Einer Atmosphäre zu überwinden hat, so bleibt die innere Arbeit, welche er zu verrichten hat, die nämliche, die äufsere vermindert sich im Verhältnifs des geringeren Widerstandes; es kommt zwar andrerseits die Arbeit hinzu, welche erfordert wird, dem Dampfe seine

(1) Pogg. Ann. LXXXII, 263; Phil. Mag. [4] I, 398. — (2) Jahresber. f. 1850, 46. Wir werden der Raumersparnifs wegen öfter auf die Formeln und die Constanten Bezug nehmen, welche in diesem Berichte aufgeführt sind.

Ausströmungsgeschwindigkeit zu geben und die Reibung an der Oeffnung zu überwinden, allein Clausius glaubt diese Umstände als unerheblich aufser Acht lassen zu dürfen. Die zur Ueberwindung der Reibung aufgewendete Wärme erzeuge zwar wieder Wärme, welche jedoch wegen Ableitung durch die Gefäfswände nicht vollständig dem Dampfe wieder zu Gute komme; daher die Wirkung der Reibung nicht in einem Gewinne, sondern vielmehr in einem *Verluste* an Wärme bestehe. Bezüglich der Berechnung der in diesem zweiten Falle erforderlichen Wärmemenge verweisen wir auf die Abhandlung. Für eine Ausdehnung von 10 oder 5 auf 1 Atmosphäre findet Clausius in diesem Falle 17,0 oder 19,5 Wärmeeinheiten, welche der Gewichtseinheit Dampf zugeführt werden müssen, wenn sich kein tropfbarflüssiges Wasser bilden soll. Dafs diese Wärmemenge für eine anfängliche Spannung von 10 Atmosphären sich geringer berechnet, als für einen anfänglichen Druck von 5 Atmosphären, erklärt Clausius daraus, dafs bei 5 Atmosphären das Volum des Dampfes schon so gering sei, dafs die geringe zur Ausdehnung von 10 auf 5 Atmosphären erforderliche Arbeit überwogen werde von dem Ueberschusse der freien Wärme des 180°,3 warmen Dampfes über den 152°,2 warmen.

Endlich betrachtet Clausius den dritten Fall, dafs mit dem in die Atmosphäre ausströmenden Dampfe noch tropfbarflüssiges Wasser in Verbindung steht. Auf diesen Fall bezieht sich die Beobachtung von Thomson. Auch hier ist die innere Arbeit wieder die nämliche, wie in den beiden vorigen Fällen. Die äufsere Arbeit besteht zunächst in der Geschwindigkeit, welche der Dampf unmittelbar an der Mündung angenommen hat; diese wird aber nun ganz auf Rechnung der latenten Wärme des sich fortwährend neu bildenden Dampfes zu setzen sein, welcher den bereits vorhandenen verdrängend ihm jene Geschwindigkeit ertheilt; sodann aber ist noch die Arbeit in Anschlag zu bringen, welche der Dampfstrahl bei weiterer Ausdehnung bis zum Drucke

Mechanische Theorie der Wärme.

Einer Atmosphäre hin verrichtet. Da mit der Ausbreitung die Geschwindigkeit und somit die dem Dampfe inwohnende lebendige Kraft sich vermindert, so sieht man, dafs ein Theil der vollbrachten äufsern Arbeit wieder verloren geht. Dem entsprechend findet Clausius für den anfänglichen Druck von 10 oder 5 Atmosphären die Wär memengen — 24,5 oder — 15,9, deren negatives Zeichen besagt, dafs in diesem Falle nicht Wärme zugeführt, sondern entzogen werden müfste, wenn die Temperatur ungeändert bleiben sollte; somit erklärt sich, warum Thomson den Dampfstrahl vollkommen trocken finden mufste. Obgleich dieser Physiker in zwei besonderen Noten (1) seine Einwände wiederholt und insbesondere den Verlust des Dampfstrahls an lebendiger Kraft beim Austritt aus der Oeffnung allein dem Reibungswiderstande zurechnet, so hat doch Clausius seine Ansicht jenen Bemerkungen gegenüber vollständig aufrecht erhalten und in einer zweiten kürzeren Abhandlung (2) insbesondere erläutert, wie der Verlust an lebendiger Kraft eine nothwendige Folge sei der Ausbreitung des Dampfstrahls und der Betheiligung der atmosphärischen Luft an der Bewegung.

Holtzmann (3), welcher vor einer Reihe von Jahren in einer besondern Schrift (4) Beziehungen zwischen der Elasticität und der Wärme von Gasen und Dämpfen aufgestellt hat, ohne jedoch im Wesentlichen die Grundlage der von Carnot adoptirten Vorstellungen zu verlassen, hat sich entschieden gegen die von Clausius bei seinen Arbeiten über mechanische Theorie der Wärme angenommene Ansicht ausgesprochen, dafs die Wärmemenge, welche erforderlich sei, ein Gas oder einen Dampf von einer Temperatur und Spannung zu einer andern überzuführen, nicht nur vom Anfangs- und Endzustand, sondern auch von dem

(1) Phil. Mag. [4] I, 474, II, 273. — (2) Phil. Mag. [4] II, 139. — (3) Pogg. Ann. LXXXII, 445. — (4) Ueber die Wärme und Elasticität der Gase und Dämpfe, Mannheim 1845.

Mechanische Theorie der Wärme.

Wege abhängig sei, auf welchem diese Veränderung geschehe, so dafs man hiernach den Begriff einer dem jedesmaligen Zustand des Körpers eigenthümlichen Gesammtwärmemenge aufgeben müsse.

Holtzmann sagt, dafs man nach der Ansicht von Clausius einem Gase, sowie jedem andern Körper jede beliebige Wärmemenge zuführen könne, ohne dafs dadurch der äufserlich wahrnehmbare Zustand des Körpers geändert werde. Hierauf bemerkt Clausius (1) in einer Erwiderung, dafs er die Abhängigkeit des Körperzustandes von der Wärme keineswegs in Abrede stelle, sondern seine Behauptung sich nur auf denjenigen Theil der zugeführten Wärme beziehe, welcher, zu äufserer Arbeit verwendet, latent werde. Das Gas dient bei einem solchen Vorgang, wenn wir eine Bemerkung zusetzen dürfen, nur als eine sehr vollkommene Maschine zur Umsetzung einer Thätigkeitsform in die andere, und ist ihm so wenig eine Gesammtwärme, als einem Hebel oder einer Pumpe eine Gesammtkraft zuzuschreiben, von deren Mafs der Zustand dieser Maschinen abhängig sei. — Holtzmann bemerkt weiter, dafs es auffallend erscheinen müsse, wenn Clausius, welcher doch mit Carnot einen Zusammenhang zwischen der geleisteten Arbeit und der von einem warmen auf einen kalten Körper übertragenen Wärmemenge annehme, diesen Zusammenhang nicht als einen ursächlichen annehme, wodurch eine andere Hypothese entbehrlich werden würde. Clausius erwidert, dafs eben diese andere Hypothese durch unabweisbare Thatsachen geboten sei. — Eine mathematische Deduction, welche nach Holtzmann beweisen soll, dafs die Hypothese der Wärme- und Arbeitäquivalenz zu Widersprüchen führe, erkennt Clausius nicht als richtig an, und zeigt, wie bei gehöriger Berücksichtigung einiger von Holtzmann mit Unrecht vernachlässigter Glieder jener Widerspruch sich löse.

(1) Pogg. Ann. LXXXIII, 118.

Mechanische Theorie der Wärme.

Clausius hatte eine Schlufsfolgerung aus seinen Betrachtungen, nämlich dafs die Constante h (1) einen negativen Werth annimmt, noch durch die Beobachtung Pambour's zu stützen gesucht, wonach der aus einem Kessel ausströmende Dampf keine höhere Temperatur zeigte, als zu der gleichzeitig beobachteten Spannkraft im Maximum gehörte, während das Gegentheil folgt, wenn man h einen positiven Werth beilegt. Holtzmann bemerkt, dafs dieser Grund von keiner Bedeutung sei, da der Dampf immer Wasser aus dem Kessel mechanisch mit fortführe, durch dessen Verdampfung eine Temperaturerhöhung unmöglich gemacht werde. — Holtzmann ist nach allem diesem dafür, den Begriff der Gesammtwärme bestehen zu lassen, wonach die freie und latente Wärme eines Körpers bei demselben äufsern Zustande (dem nämlichen Druck, der nämlichen Temperatur, Cohäsion etc.) eine und dieselbe sei und man unter latenter Wärme diejenige verstehe, welche von irgend einem Ausgangspunkte zur Ueberwindung innerer und äufserer Widerstände verwendet wurde. Er bemerkt weiter, dafs er auf dieser Grundlage zu dem Resultat gekommen sei, dafs die specifische Wärme der Gase bei constantem Volum eine Function des Druckes sei, während Clausius diefs nicht statuire. Nach den Versuchen von Suermann, sowie von de la Roche und Bérard nehme aber in der That die specifische Wärme der Gase zu, wenn der Druck abnehme, in Uebereinstimmung mit Holtzmann's Formel. Clausius führt dagegen an, dafs die Bestimmungen der spec. Wärmen der Gase noch zu unsicher seien, um zu einem entscheidenden Schlusse zu berechtigen; dafs aber auch dann, wenn man jene Consequenz zugeben wolle, diefs nicht gegen den fundamentalen Satz der mechanischen Theorie der Wärme, sondern nur gegen die von Clausius hinzugefügte Nebenannahme

(1) Jahresber. f. 1850, 46.

entscheide, wonach bei einem permanenten Gase die innere Arbeit völlig gleich Null zu nehmen sei.

Mechanische Theorie der Wärme.

In einer weiteren Mittheilung zieht Clausius (1) noch eine interessante Folgerung mit Benutzung der in seiner früheren Arbeit (2) für die Dämpfe entwickelten Gleichung: $r = A\,(a + t)\,(s - \sigma)\frac{dp}{dt}$, (I). Es ist bekannt, dafs Dalton den Satz ausgesprochen hatte, dafs die Spannkräfte von Dämpfen verschiedener Flüssigkeiten in gleichem Abstande von ihren Siedepunkten gleich seien. Die Vergleichung der Spannkraft des Quecksilberdampfes nach den Bestimmungen von Avogadro (3) mit derjenigen des Wasserdampfs, sowie Faraday's (4) Untersuchungen über die Condensation von Gasen bewiesen die Unrichtigkeit dieses Satzes. Dagegen schien es Faraday, als ob seine Beobachtungen zu dem allgemeinen Schlufs berechtigten, dafs, je flüchtiger ein Körper sei, d. h. je niedriger sein Siedepunkt liege, desto schneller die Spannung seines Dampfes mit wachsender Temperatur zunehme. Groshans hat, jedoch ohne hinreichende Beweise, diesen Satz bestimmter dahin ausgesprochen, dafs, wenn man alle Temperaturen von — 273° C. ab zähle, für irgend welche Flüssigkeiten die gleicher Dampfspannung entsprechenden Temperaturen proportional seien. Clausius giebt an, dafs man diesen Satz mittelst der oben citirten Gleichung in Zusammenhang bringen könne mit einem andern Gesetze, welches vor der Erfahrung zwar nicht ganz die Probe bestehe, aber doch als annäherungsweise richtig betrachtet werden dürfe, nämlich, dafs die latente Wärme einer Volumeinheit des beim Siedepunkt entwickelten Dampfes bei allen Flüssigkeiten gleich sei (5). Bezeichnet nämlich

(1) Pogg. Ann. LXXXII, 274; Phil. Mag. [4] II, 483. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 44. — (3) Pogg. Ann. XXVII, 60; vollständig Mém. de l'Acad. de Turin, XXXVI. — (4) Pogg. Ann. Ergb. II, 192. — (5) Dafs die beobachteten Werthe in der That merklich von diesem Gesetze abweichen, darüber vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 89.

Mechanische Theorie der Wärme.

r die latente Wärme, s das Volum der Gewichtseinheit Dampf bei der Temperatur t, und p die zugehörige Spannung, so ist das Gesetz durch die Gleichung $\frac{r}{s} = f(p)$ (2) ausgedrückt, worin f das Symbol einer für alle Flüssigkeiten gleichen Function ist. Vernachlässigt man σ in der Gleichung (1) und substituirt in dieselbe den Ausdruck (2), so kommt $f(p) = A(a + t)\frac{dp}{dt}$, worin $a + t$ die von -273^0 ab gerechnete Temperatur bedeutet. Bezeichnet man diese mit T, so verwandelt sich die letzte Gleichung in : $\frac{1}{T} \cdot \frac{dT}{dp} = \frac{A}{f(p)}$, und nach der Integration in $c \cdot T = F(p)$ (3), worin F immer noch eine für alle Flüssigkeiten gleiche Function, c aber eine für jede Flüssigkeit besonders zu bestimmende Constante bezeichnet. Es ist aber die letzte Gleichung (3) der mathematische Ausdruck für das oben erwähnte, von Faraday und Groshans aufgestellte Gesetz, indem man für die verschiedenen Flüssigkeiten die nämliche Function der Spannkraft nur mit anderen Constanten zu dividiren hat, um zu den entsprechenden, von -273^0 an gezählten Temperaturen zu gelangen.

Indem Clausius einräumt, dafs es wahrscheinlicher sei, dafs die in Verbindung gebrachten Gesetze nur annähernd wahr seien, glaubt er, dafs die Gleichung $\frac{r}{s-\sigma} = A \cdot T \cdot \frac{dp}{dT}$ mindestens dienen könne, um aus dem Sinne und dem Grade, in welchem zwei Dämpfe bezüglich ihrer latenten Wärme von einander abweichen, auf die Abweichung ihrer Spannungsreihen zu schliefsen.

W. Thomson hatte, veranlafst durch Mayer's (1) Aufsatz und Joule's (2) Arbeiten, eine mathematische Dar-

(1) Ann. Ch. Pharm. XLII, 233. — (2) Ueber die Wärmewirkungen der Magnetoelectricität und über den mechanischen Werth der Wärme, Phil. Mag. [3] XXIII, 263. 347 u. 435. Ueber Temperaturveränderungen bei Verdünnung und Verdichtung der Luft, Phil. Mag. [3] XXVI, 369 (im Ausz. auch Ann. ch. phys. [3] XXXV, 118).

Mechanische Theorie der Wärme.

stellung (1) von Carnot's Theorie der Wärme gegeben, und war dabei im Wesentlichen den Ideen dieses Mathematikers gefolgt. Nachdem nun in den Arbeiten von Clausius und Rankine, welche im vorjährigen Berichte (2) besprochen wurden, der neue Grundsatz der wirklichen Ueberführbarkeit von Wärme in Arbeit und umgekehrt adoptirt worden, hat auch W. Thomson (3) in zwei Aufsätzen eine Revision seiner früheren Arbeit gegeben, worin er zunächst die Fundamentalsätze aufstellt und streng logisch zu beweisen sucht, sodann die Modificationen angiebt, welche durch den neuen Grundsatz in die mathematischen Entwickelungen eingeführt werden, und endlich einige kritische Bemerkungen bezüglich der Arbeit von Clausius zufügt und auf die experimentellen Untersuchungen hinweist, welche ihm zunächst im Interesse der weiteren Entwickelung der Wärmetheorie zu liegen scheinen. Der Raum gestattet uns um so weniger einen ausführlichen Auszug der Arbeiten Thomson's, welche sich eng an seine frühere Darstellung von Carnot's Theorie anschliefsen und sich oft auf dieselbe beziehen, zu geben, als wesentlich neue Schlufsfolgerungen sich aus derselben nicht ergeben haben. Wir heben daher nur Einzelnes hervor.

Die beiden Fundamentalsätze, welche Thomson an die Spitze stellt, lauten: 1) Wenn gleiche Mengen von mechanischem Effect auf irgend einem Wege durch rein thermische Quellen hervorgebracht werden, oder in rein thermischen Effecten verloren gehen, so werden gleiche Mengen von Wärme vernichtet oder erzeugt. 2) Wenn eine Maschine so beschaffen ist, dafs sie, rückwärts in Bewegung gesetzt, an jedem Punkte ihrer Thätigkeit die gerade entgegengesetzten physikalischen und mechanischen Wirkungen giebt, so ist ihr mechanischer Effect so grofs,

(1) An account of Carnot's theory, Edinb. Phil. Transact. XVI, Part V. — (2) Jahresber. für 1850, 37 u. 49. — (3) Edinb. Phil. Transact. XX, Part II, 261 u. 289; J. Phys. Ausl. III, 283 u. 361.

Mechanische Theorie der Wärme.

wie ihn irgend eine thermodynamische Maschine, bei gleicher Temperatur der Wärmequelle und des Abkühlers, mit einer gleichen Wärmemenge liefert. Wenn eine Masse, deren Volum = v, nach allen Seiten gleichmäfsig den Druck p bei einer Temperatur t äufsert, und sodann das Volum auf v + dv, die Temperatur auf t + dt anwächst, so ist die hervorgebrachte Arbeitsmenge = pdv, und die hierzu erforderliche Wärmemenge kann durch Mdv + Ndt bezeichnet werden, deren mechanisches Aequivalent = A' (Mdv + Ndt) ist, wenn A' das mechanische Aequivalent einer Wärmeeinheit bedeutet. Gestützt auf die beiden angeführten Grundsätze gelangt Thomson zu den beiden Hauptgleichungen zwischen den angeführten Gröfsen :

$$\frac{dp}{dt} = A' \left(\frac{dM}{dt} - \frac{dN}{dv}\right) \quad (1) \qquad \frac{dp}{dt} = \mu \, . \, M \quad (2),$$

worin μ die sogenannte Carnot'sche Function bedeutet, welche im vorjährigen Berichte (1) über die Arbeit von Clausius mit $\frac{1}{C}$ bezeichnet worden ist. Bezüglich dieser Function, welche abhängig von der Temperatur, bei der nämlichen Temperatur aber für alle Substanzen von gleichem Werthe ist, pflichtet Thomson der Annahme von Clausius, wonach $C = \frac{(273 + t)}{A'}$, nicht unbedingt bei. Ein Auszug aus der Tabelle, welche Thomson für die Gröfse μ in seiner Darstellung der Carnot'schen Theorie berechnet hat, ist schon im vorjährigen Berichte (2) mitgetheilt worden.

Für den Fall einer endlichen Temperaturdifferenz t—t' zwischen der Wärmequelle und dem Abkühler findet Thomson die Arbeit L, welche von einer Wärmemenge W geleistet wird, ausgedrückt durch

$$L = A' . W \left\{ 1 - e^{-\frac{1}{A'}\int_{t'}^{t} dt \, . \, \mu} \right\} \quad (3),$$

(1) Jahresber. f. 1850, 44. — (2) Ebendaselbst.

Mechanische Theorie der Wärme.

während nach der Carnot'schen Theorie $L = W \int_{t'}^{t} dt \cdot \mu$ sich ergab. Nach Entwicklung der Exponentialgröfse in dem Ausdruck (3) in eine Reihe sieht man deutlich, dafs beide Werthe von L um so näher zusammenfallen, je enger die Temperaturdifferenzen sind. Nimmt man mit Clausius und Joule $\mu = \frac{A'}{273 + t}$ an, so wird, wie man durch Integriren leicht findet: $L = A'W \frac{t - t'}{a + t}$.

In einer dritten Abtheilung seiner Abhandlung zieht Thomson zahlreiche Folgerungen aus der dynamischen Theorie in Bezug auf die physikalischen Eigenschaften der Körper, insbesondere den Einflufs des Druckes auf den Schmelzpunkt und Siedepunkt, das Verhalten der specifischen Wärme der Substanzen; und zwar sind die Folgerungen gesondert betrachtet für den Fall von Flüssigkeiten, welche die Dichtigkeitsgesetze der Gase streng befolgen, und für den Fall eines aus Theilen von verschiedenem Aggregatzustand, wie aus Wasser und gesättigtem Dampf oder aus Eis und Wasser, zusammengesetzten Mediums.

Die zweite Abhandlung Thomson's ist zunächst der vergleichenden Berechnung der Function μ nach der von Clausius und Joule angenommenen Formel: $\mu = \frac{A'}{273 + t}$ und nach der Gleichung: $\mu = \frac{(s - \sigma)}{r} \cdot \frac{dp}{dt}$ (1), zu welcher Thomson in seiner ersten Abhandlung ebenfalls gelangte, mit Zugrundelegung der Regnault'schen Beobachtungsresultate, gewidmet. Sodann geht Thomson auf die nähere Beschreibung und Discussion von Versuchen ein, welche dem Mayer'schen Grundsatz der Aequivalenz von Wärme und Arbeit neue experimentelle Bestätigungen geben sollen.

(1) Jahresber. f. 1850, 44.

Mechanische Theorie der Wärme.

Rankine (1) hat seine Entwicklungen über mechanische Theorie der Wärme angewendet, um den daraus folgenden theoretischen Effect einer Cornwall'schen Dampfmaschine mit der erfahrungsmäfsigen Leistung derselben zu vergleichen und um dasjenige Expansionsverhältnifs und diejenigen Dimensionen und Verhältnisse einer Cornwall'schen Maschine auszumitteln, bei welchen, mit einem gewissen Spannungsmaximum im Cylinder und einer bestimmten Geschwindigkeit, der gröfste Effect mit dem geringsten Aufwande erreicht wird; indem dabei die Feuerungskosten sowohl, als die Interessen des Anlagekapitals der Maschine mit berücksichtigt sind. — Die theoretischen Entwickelungen sind durch aus dem Leben genommene Beispiele erläutert.

In einer zweiten Abhandlung bemerkt Rankine (2), dafs die Dämpfe, welche sich in einer Expansionsmaschine ausdehnen, nicht so viel Wärme zurückgeben, als sie empfangen haben, und dafs der Unterschied zur Ueberwindung von Druck bei der Ausdehnung verwendet werde. Da die Verwendung der Wärme zur Expansion nur auf einer Vergröfserung des Volums, nicht auf Temperaturänderungen beruhe, so werde am Meisten Wärme für die Expansion nutzbar, wenn die Aufnahme und Abgabe von Wärme bei gleicher Temperatur erfolge. In Beziehung auf dieses Maximum von zu gewinnender Kraft sagt ein von Carnot aufgestellter und von Clausius und Thomson den neuen Vorstellungen angepafster Satz, dafs dasselbe allein eine Function der Temperatur sei, bei welcher die Wärme aufgenommen und abgegeben werde; eine Function also, welche für das nämliche Paar von Temperaturen für alle Körper, mit welchen man die Wirkung ausüben möge, dieselbe sei. Rankine beweist diesen Satz und erläutert, wodurch in den practischen Fällen hauptsächlich Wärmeverluste bedingt seien.

(1) Edinb. Phil. Transact. XX, Part II, 195. — (2) Edinb. Phil. Transact. XX, Part II, 205.

Mechanische Theorie der Wärme.

Reech (1) hat in einer Anzeige von Arbeiten, welche indessen meist ihrer Vollendung noch entgegensehen, hervorgehoben, dafs in den Watt'schen Dampfmaschinen noch an Kraft gewonnen werden könne, wenn der Condensator anstatt wie gewöhnlich auf 50°, auf einer niedrigeren Temperatur von etwa 20° erhalten werden könne. Da indessen diefs nicht ohne zu grofsen Aufwand an Kraft oder Raum geschehen könne, so würde es vortheilhaft sein, als abkühlende Mittel Aether, Chloroform oder Methylen anzuwenden, welche bei der Temperatur von 50° eine Spannung von etwa Einer Atmosphäre annähmen, welche dann in einem besonderen Cylinder nutzbar gemacht werden könne. Defsgleichen würden in hohen Temperaturen von 300° bis 400°, wo die Anwendung des Wasserdampfs allzu gefährlich erscheine, weniger flüchtige Substanzen nach Reech's Ansicht gute Dienste leisten, so dafs in einer Reihe von Cylindern eben so viele Flüssigkeiten zuerst als Condensatorflüssigkeit und dann durch ihre Dampfspannung wirken könnten.

Piazzi Smyth (2), von der Idee ausgehend, dafs man die Hitze der Wohnungen in tropischen Klimaten durch Verdünnung der Luft mäfsigen könne, hat eine gröfsere Reihe von Versuchen über die Temperaturerhöhung der Luft bei der Compression und die Abkühlung bei der Verdünnung in grofsem Mafsstabe angestellt. Er theilt die Beschreibung des Apparates, die Methode und Resultate ausführlich mit, und giebt als Gesammtresultat an, dafs Luft, welche unter einem Barometerdruck von 29,6 Zoll gestanden und dann einem Druck von 36,6 Zoll ausgesetzt worden, sich von 17°,2 auf 33°,3, also um 16°,1 erwärmt, und dann bei der Wiederausdehnung von 33°,3 auf 18°,3, also um 15° abgekühlt habe.

(1) Compt. rend. XXXIII, 567; Inst. 1851, 377. — (2) Edinb. Phil. J. LI, 114.

Mechanische Theorie der Wärme.

W. Petrie (1) hat eine theoretische Ableitung der Wärmemenge versucht, welche durch Compression von Gasen entwickelt wird. Er sagt, dafs wenn ein Gas auf $\frac{1}{n}$ seiner linearen Dimension, also auf $\frac{1}{n^3}$ seines Volums comprimirt werde, die Abstofsung zwischen den Molecülen, welche im umgekehrten Verhältnifs des Quadrats der Entfernung stehe, n^2 mal stärker, der Druck auf einen Quadratzoll Fläche n^4 mal gröfser werden müsse. Luft, welche auf $\frac{1}{m}$ ihres Volums comprimirt werde, nehme daher im Verhältnifs $m^{\frac{4}{3}}$ an Spannung zu. Diefs gelte jedoch nur für den Fall, dafs keine Wärme abgegeben werde; sonst trete nach dem Mariotte'schen Gesetze bekanntlich die Spannungszunahme m ein; $m^{\frac{1}{3}}$ sei daher die Vermehrung der Spannung, welche auf Rechnung der durch die Verdichtung entbundenen Wärme zu setzen sei. Da man nun andrerseits wisse, dafs Luft, welche von T^0 auf $T + t^0$ erwärmt werde, ohne ihr Volum zu ändern, an Spannung im Verhältnifs von $1 : 1 + \frac{t}{273 + T}$ zunehme, so finde man: $m^{\frac{1}{3}} = \frac{273^0 + T + t}{273 + T}$, oder: $t = (m^{\frac{1}{3}} - 1)(273 + T)$. — Wir gehen auf die Folgerungen, welche Petrie hieraus zieht und die Tafel, welche er für die Temperaturänderungen durch Verdünnung auf das tausendfache Volum oder Verdichtung auf $\frac{1}{1000}$ berechnet, nicht näher ein, da, wie Rankine (2) in einer Beurtheilung von Petrie's Arbeit näher entwickelt, Letzterer einestheils von sehr gewagten Voraussetzungen ausgegangen und anderntheils zu Resultaten gelangt ist, welche durch die Erfahrung nicht bestätigt werden. Der Exponent, welchen Petrie oben zu $\frac{4}{3}$ angenommen, ist für die Luft bekanntlich 1,421 und hat für andere Gase auch andere Werthe.

(1) Edinb. Phil. J. LI, 120. — (2) Edinb. Phil. J. LI, 128.

Mechanische Theorie der Wärme.

In einer zweiten Abhandlung beschreibt Petrie (1) einen Apparat, welcher dienen soll, die Temperaturänderungen zu messen, welche comprimirte Luft erleidet, wenn sie durch enge Oeffnungen ausströmt und sich dann ausbreitet.

Joule (2) hat die Construction einer Maschine beschrieben, welche bei gleichem Effect nur ⅓ der Heizungskosten erfordern soll, wie die bestconstruirten Dampfmaschinen. Durch eine Pumpe wird Luft in einen Cylinder geprefst, welcher auf einer möglichst wenig unter der Rothglühhitze liegenden Temperatur erhalten wird; die erhitzte Luft wirkt dann in einem zweiten Cylinder auf einen Kolben und entweicht hierauf in die Atmosphäre. Von der Leistung der Maschine kommt natürlich die zum Betrieb der Pumpe erforderliche Arbeit in Abzug.

Theorie der Elasticität von Gasen und Dämpfen.

Rankine (3) hat seine Hypothese über die Constitution der Materie mathematischen Entwickelungen über die Elasticität der Gase und Dämpfe zu Grunde gelegt. Er denkt sich die Materie bestehend aus Atomenkernen, welche in Hüllen von Aetheratmosphären eingeschlossen sind. Die Atomenkerne ziehen sich gegenseitig und in schwächerem Mafse auch den Aether an, welchen sie in ihrer nächsten Umgebung verdichten. Die Theilchen des Aethers stofsen sich gegenseitig ab.

Im flüssigen Zustande sind die von der Attraction und Repulsion resultirenden Erscheinungen nur von der allgemeinen Dichte des Körpers, nicht von der relativen Lage der Atome abhängig; sie sind von einem Atom aus nach allen Richtungen hin gleich und die Aetherhülle hat in allen gleich weit vom Mittelpunkt abstehenden Theilen gleiche Dichte. — Die Elasticität P denkt sich Rankine durch zwei Umstände bedingt, durch die Repulsion p, welche die Aetherhüllen an ihren Grenzflächen gegen-

(1) Edinb. Phil. J. LI, 125. — (2) Phil. Mag. [4] II, 150; Instit. 1852, 15. — (3) Phil. Mag. [4] II, 509.

Theorie der Elasticität von Gasen und Dämpfen.

einander äufsern, und durch die Anziehung der Atomenkerne, deren Summe von der Dichte D der Masse abhängig ist, so dafs $P = p + f(D)$ (1). Wenn μ die Masse einer Atomenatmosphäre, m die des Kerns, $M = \mu + m$ die Masse des ganzen Atoms ist, wenn sich ferner vom Kern zu der Hülle eine oscillatorische Bewegung übertragen hat, deren Excursionen klein sind im Verhältnifs zum Atomhalbmesser, wenn endlich alle Theile des Atoms mit der gleichen mittleren Geschwindigkeit v sich bewegen, so ist die in einem Atom thätige mechanische Kraft: $q = \frac{Mv^2}{2g}$ (2) zugleich das Mafs der in demselben enthaltenen Wärmemenge. Rankine geht nun zu einer specielleren Annahme über die Natur dieser Oscillationsbewegung über; er denkt sich dieselbe bestehend aus zahlreichen Wirbeln, welche die Aethertheilchen in Ebenen vollenden, welche rechtwinklig gegen den Atomhalbmesser stehen, und indem er die aus diesen Wirbeln entspringende Centrifugalkraft berechnet, gelangt er zu einer specielleren Form von p in der Gleichung (1), nämlich $p = \frac{\mu}{M} D b \vartheta (1 - F[D, \vartheta])$, worin $\vartheta = \frac{v^2}{3gkb} + 1$, b eine Constante, womit die Dichte der Atomenatmosphäre an irgend einer Stelle zu multipliciren ist, um die Elasticität des Aethers zu erhalten, und k die Geschwindigkeit w der Wirbelbewegung mit der mittleren Geschwindigkeit v durch die Gleichung: $kw^2 = v^2$ verbindet. Demnach ist die ganze der Wärmemenge: $q = \frac{Mv^2}{2g}$ entsprechende Elasticität:

$$P = \frac{\mu}{M} D b \vartheta \left\{ 1 - F(D, \vartheta) \right\} + f(D) \quad (3),$$

welche sich für ein vollkommenes Gas auf

$$P = \frac{\mu}{M} D b \vartheta = \frac{\mu}{M} D b \left(\frac{v^2}{3gkb} + 1 \right) \quad (4)$$

reducirt.

Rankine leitet weiter aus seinen Betrachtungen ab: 1) dafs das *Gleichgewicht des Drucks* an den Grenzflächen

zweier Atomenatmosphären erfordert, dafs die mittleren Elasticitäten hier gleich sind, also die Dichten sich umgekehrt, wie die Elasticitätscoëfficienten verhalten; 2) dafs das Gesetz, wonach die Elasticität vom Mittelpunkt nach dem Umfang eines Wirbels sich ändert, in beiden Atomen das nämliche ist. Da dieses Gesetz von der Gröfse : $\frac{w^2}{b}=\frac{v^2}{bk}$ abhängt, so mufs diese Gröfse, welche zugleich als Mafs der Temperatur gelten kann, für beide Atome die nämliche sein. Es ist diefs die Bedingung des *Gleichgewichts der Wärme.*

Theorie der Elasticität von Gasen und Dämpfen.

Die Gleichung (4) lehrt, dafs bei zwei vollkommenen Gasen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, also bei den nämlichen Werthen von P und ϑ, die mittleren Elasticitäten der Atmosphären die nämlichen sind; indem $\frac{\mu}{M}$ D b eine constante Gröfse ist. Ist n die Anzahl der Atome in der Einheit des Volums bei der Einheit des Drucks und bei 0°, also nM das specifische Gewicht des Gases, $n\mu$ das der Atmosphärenhülle, so ist $bn\mu$ eine Constante für alle Gase und die Temperatur ist eine Function von $\frac{v^2}{bk}=\frac{n\mu v^2}{k}$, also von der lebendigen Kraft der Atomenatmosphären und von so viel der Substanz, als unter der Einheit des Drucks bei einer bestimmten Temperatur die Einheit des Volums füllt. — Die Gleichung (4) zeigt noch weiter, dafs bei zwei vollkommenen Gasen die Quotienten des Druckes durch die Dichte bei gleichen Temperaturen ein unveränderliches Verhältnifs behaupten. Der Druck in einem vollkommenen Gase bei gegebener Dichte, oder das Volum bei gegebenem Drucke sind daher richtige Mafse der Temperatur. Es ist z. B. die Temperatur $T = C\,\frac{P - P_0}{P_0}$, wenn P und P_0 die Druckkräfte bei T° und 0° für gleiche Dichte des Gases sind und C eine Constante bedeutet, welche für alle Gase $= 274°,6$, gleich dem reci-

Theorie der Elasticität von Gasen und Dämpfen.

proken Werth von 0,00364166. Nennt man C den *absoluten Nullpunkt*, so sind $\tau = T + C$ sogenannte *absolute Temperaturen*. Sie erhalten unter Anwendung der Gleichungen (4) und (5) den Ausdruck: $\tau = C\, n\mu \left(\frac{v^2}{3gk} + b\right)$, woraus man mit Hülfe von $q = \frac{Mv^2}{2g}$ leicht findet: $q = \frac{3kM}{2}\left(\frac{\tau}{Cn\mu} - b\right)$ (6) oder für die Wärmemenge Q in der Einheit des Gewichtes: $Q = \frac{3k}{2}\left(\frac{\tau}{Cn\mu} - b\right)$ (7). Nimmt man nun den Differentialquotienten der Wärmemenge in Beziehung auf die Temperatur, so erhält man die wahre specifische Wärme einer Substanz unter folgenden Formen:

$$\frac{dq}{d\tau} = \frac{3kM}{2Cn\mu}; \quad \frac{dQ}{d\tau} = \frac{3k}{2Cn\mu}; \quad n\frac{dq}{d\tau} = \frac{3kM}{2C\mu},$$

je nachdem man die spec. Wärme des Atoms, der Gewichtseinheit, oder der Volumeinheit unter der Einheit des Druckes und bei 0° sucht. Der Coëfficient $\frac{kM}{\mu}$, welcher das Verhältniſs der ganzen lebendigen Kraft der Atomenatmosphären zu demjenigen Theile, welcher Elasticität hervorbringt, ausdrückt, ist der specifische Factor der Wärmecapacität. Er ändert sich mit dem Aggregatzustand. Die scheinbare specifische Wärme unterscheidet sich übrigens von der oben berechneten wahren darum, weil mit den Temperaturveränderungen immer Aenderungen im Volum und in der Anordnung der Molecüle verbunden sind, welche Wärme verzehren oder erzeugen.

In dem vierten Abschnitte seiner Arbeit leitet Rankine aus der Gleichung (3) Ausdrücke für den Elasticitätscoëfficienten und Ausdehnungscoëfficienten für Kohlensäure, atmosphärische Luft und Wasserstoffgas ab, und vergleicht sie mit den Resultaten der Regnault'schen Messungen. Es häufen sich indessen in diesen Entwicklungen die Nebenannahmen so und es werden zudem so viele empirische Formeln mit zu Hülfe gezogen, daſs weder die Rücksicht auf den Raum, noch das Interesse an der hier aufgestell-

ten Theorie erlaubt, dafs wir in das Einzelne eingehen. In dem fünften Abschnitte, welcher die Elasticität von Dämpfen behandelt, welche in Berührung mit der nämlichen Substanz im flüssigen oder starren Zustande stehen, stellt Rankine zunächst drei Grundbedingungen des Gleichgewichtes auf. Die erste ist, dafs die Totalelasticität der Substanz in beiden Zuständen die nämliche sein mufs, also nach Gleichung (I)

Theorie der Elasticität von Gasen und Dämpfen.

$$P = p_0 + f(D_0) = p_1 + f(D_1),$$

wenn p_0 und D_0 die bekannten Bedeutungen, S. 40, für den tropfbarflüssigen, p_1 und D_1 die entsprechenden Bedeutungen für den gasförmigen Zustand haben. — Die zweite Bedingung bestimmt die Gleichheit der Elasticität der beiden sich berührenden Atome an ihrer Grenzfläche. Wenn auch in der Dichte ein plötzlicher Uebergang stattfinde, so solle diefs doch keineswegs mit der Elasticität der Fall sein. — Die dritte Bedingung sagt, dafs die nach der Oberfläche der Flüssigkeit zunehmende Dichte des Dampfes, veranlafst durch die stärkere Anziehung der dichteren Flüssigkeit, im Gleichgewicht gehalten werden müsse durch eine allmälig wachsende Elasticität der Atomenoberfläche.

Nachdem Rankine in seinen theoretischen Entwickelungen für den Logarithmen der Elasticität des Dampfes einen Ausdruck: $\alpha - \frac{\beta}{\tau}$ gefunden und ihn, der Analogie nach, in die Formel: $\log P = \alpha - \frac{\beta}{\tau} - \frac{\gamma}{\tau^2}$ erweitert hat, worin α, β, γ Constanten, τ die absolute Temperatur bedeuten, berechnet er danach die Spannkraft verschiedener Dämpfe und findet, dafs die Formel sich innerhalb sehr weiter Temperaturgrenzen, bei dem Wasser z. B. von -30^0 bis $+230^0$, also von $\frac{1}{1100}$ bis 28 Atmosphären Spannung, sehr gut den Beobachtungen anpafst. Die Abweichungen von den Regnault'schen Bestimmungen der Spannkräfte des Wasserdampfs entsprechen nach Rankine's Versicherung innerhalb jener weiten Grenzen höchstens einem Fehler

von $\frac{1}{10}$ Grad in der Temperaturbestimmung, eine allerdings ungewöhnliche Uebereinstimmung. Wir theilen in der nachfolgenden Uebersicht die von Rankine berechneten Coëfficienten für die Dämpfe einiger Flüssigkeiten mit :

Flüssigkeiten	Temperaturintervall	Druckintervall	α	log β	log γ
Wasser	— 30° bis + 230° C.	0,35mm bis 209,45mm	7,831247	3,1851091	5,0827176
Wasser	— 22° „ + 446° F.	0,014 Zoll „ 824,63 Zoll	6,426421	3,4403816	5,5932626
Alkohol (0,813 sp. G.)	+ 32° „ + 264° F.	0,41 „ „ 165,58 „	6,16620	3,3165220	5,7602709
Aether (Siedep. 105° F.)	+ 105° „ + 210° F.	30,00 „ „ 163,27 „	5,33590	3,2084573	5,5119893
Aether (Siedep. 104° F.)	+ 34° „ + 104° F.	6,20 „ „ 30,00 „	5,44580	3,2571312	5,3962460
Terpentinöl	+ 304° „ + 362° F.	30,00 „ „ 62,[illegible] „	5,98187	3,5380701	—
Steinöl	+ 316° „ + 375° F.	30,00 „ „ 64,50 „	6,19451	3,5648490	—
Quecksilber	+ 72°,74 „ + 358°, C.	0,115mm „ 760mm	7,5305	3,4685511	—
Quecksilber	+ 162°,93 „ + 676°,4 F.	0,0046 Zoll „ 29,92 Zoll	6,1259	3,7238236	—

Rankine bemerkt noch, dafs gemäfs den Grundsätzen, auf welchen seine Entwickelungen beruhten, jeder starre und flüssige Körper an seiner Oberfläche mit einer dichten Gasatmosphäre bedeckt sei, und diefs möge sowohl dazu beitragen, den sphäroïdalen Zustand der Flüssigkeiten zu erzeugen, als auch die Ursache sein, dafs starre Körper, in Berührung gebracht, nicht aneinander haften bleiben.

In dem sechsten Abschnitte zeigt Rankine, dafs die Gesetze, welche für Mischungen von verschiedenen Gasen, oder von Gasen mit Dämpfen, die in Berührung mit ihrer Flüssigkeit stehen, gelten, mit seiner Theorie im Einklange stehen.

Waterstone (1) hat die besten Beobachtungen über Dichte und Spannung von Dämpfen in verschiedener Weise graphisch dargestellt, und ist zu den folgenden Ausdrücken für die Dichte D und die Spannung P gelangt :

$$D = \left(\frac{\sqrt{t} - g}{h}\right)^6 ; \quad P = \left\{\frac{\sqrt{t} - g}{h}\right\}^6 . t,$$

worin t die Temperaturen, vom absoluten Nullpunkt (—274°) aus gerechnet, g und h aus den Beobachtungen zu bestim-

(1) Phil. Mag. [4] II, 565; Inst. 1852, 111.

Theorie der Elasticität von Gasen und Dämpfen.

mende Constanten bedeuten. Der uns vorliegende Auszug aus Waterstone's Arbeit sagt, dafs derselbe noch zu folgenden Resultaten gelangt sei: 1) Wenn Luft zusammengedrückt oder ausgedehnt wird, so ändert sich die absolute Temperatur, wie die Kubikwurzel der Dichte, die Spannung wie die vierte Potenz der absoluten Temperatur, oder wie die $\frac{4}{3}$te Potenz der Dichte. 2) Die Arbeit, welche von einer gegebenen Luftmenge geleistet wird, während sie sich von einer Dichte zur andern ausdehnt, verhält sich proportional dem Unterschied der Cubikwurzeln dieser Dichten, oder dem Unterschied der absoluten Temperaturen; dasselbe gilt für die Arbeit, welche zu einer Compression der Luft zu gröfserer Dichte erfordert wird. 3) Die ganze Arbeit, welche ein Luftvolum von gegebener Spannung leistet, wenn es sich ins Unendliche ausdehnt, ist derjenigen gleich, welche es leisten würde, wenn es mit unveränderter Spannung sich auf das dreifache Volum ausdehnen könnte. 4) Die ganze Arbeit eines Luftvolums bei seiner Ausdehnung ins Unendliche ist unmittelbar proportional seiner absoluten Temperatur. 5) Wenn eine gegebene Luftmenge unter constantem Druck durch Erwärmung sich ausdehnt, leistet sie eine Arbeit, welche einem Drittel des Temperaturunterschiedes äquivalent ist; und die Wärmemenge, welche erforderlich ist, die Temperatur der Luft unter constantem Druck zu ändern, ist gleich $\frac{4}{3}$ mal derjenigen Wärmemenge, welche bei constantem Volum erfordert wird. — Der letzte Satz steht übrigens mit bekannten Erfahrungen im Widerspruch.

Mathematisch-physikalische Wärmetheorie.

Wilhelmy (1) hat in einem besonderen Schriftchen den Versuch einer mathematisch-physikalischen Wärmetheorie gemacht. Er denkt sich die Körper aus sich gegenseitig anziehenden Massenatomen und sich gegenseitig abstofsenden Aetheratomen bestehend; zwischen beiden Arten

(1) Versuch zu einer mathematisch-physikalischen Wärmetheorie, Heidelberg, 1851.

Mathematisch-physikalische Wärmetheorie.

von Atomen soll eine, wiewohl verhältnifsmäfsig schwache Anziehung bestehen. Die Resultante aller Anziehungen und Abstofsungen, welche die zu zwei Molecülen gruppirten Massen- und Aetheratome aufeinander äufsern, und welche man als ausgehend von den Molecülmittelpunkten betrachten kann, ist ihrer Gröfse nach von dem Abstand jener beiden Mittelpunkte abhängig, und zwar in zweierlei Weise. Einmal verhält sich die Einzelwirkung jedes Atoms einer Potenz der Entfernung umgekehrt, und dann soll die Gröfse der Gesammtkraft auch von der Anordnung der Atome innerhalb des Molecüls, diese Anordnung aber von dem Abstand der Molecülmittelpunkte abhängen; den Molecülen soll die Fähigkeit beiwohnen, sich gegenseitig zu induciren. Wilhelmy drückt die Resultante in dieser doppelten Abhängigkeit von der Entfernung durch die Gleichung : $S = \frac{a^{-x}}{x^m} - \frac{b^{-x}}{x^n}$, (die sogenannte Gleichung der Spannungscurve) aus, worin a und b gröfser als die Einheit, und a^{-x} sowie b^{-x} den inducirenden Einflufs repräsentiren.

Die Temperatur der Körper setzt Wilhelmy proportional der lebendigen Kraft der in Schwingungsbewegung befindlichen Molecüle : $t = Mv^2$; und betrachtet diese als erzeugt durch eine in der Verbindungslinie zweier Molecüle wirksame Kraft $S'' = Mv$, welche zur oben berechneten statischen Spannung S addirt, immer eine constante Summe C liefern soll, wonach

$$t = \frac{S''^2}{M} = \frac{(C-S)^2}{M} = \frac{1}{M}\left(C - \frac{a^{-x}}{x^m} + \frac{b^{-x}}{x^n}\right)^2.$$

Aus dieser Gleichung (der Temperaturcurve), welche für jeden Körper eine Beziehung zwischen dem Molecularabstand und der Temperatur aufstellt, werden die Gesetze der Ausdehnung durch die Wärme, der Aenderung der Aggregatform, Dampfspannung, Wärmecapacität und Wärmeerzeugung durch Druck und den chemischen Procefs abzuleiten versucht. Beispielsweise führen wir an, dafs die

Temperaturcurve für viele Werthe von x Maxima von t zeigt, und Wilhelmy der Ansicht ist, dafs jedes solche Maximum einer Aenderung der Aggregatform entspreche.

Mathematisch-physikalische Wärmetheorie.

Die Wärmestrahlung besteht nach des Verfassers Ansicht in einer Uebertragung von lebendiger Kraft und findet ungehindert nur in einem vollkommen elastischen Mittel statt; bei unvollkommener Elasticität werde ein Theil der lebendigen Kraft durch eine dauernde Molecularverschiebung verzehrt (als Spannung gebunden). Für die Verzögerung, welche in Folge der Verschiebungen das im Strahl schwingende Molecül erleide, und welcher die Wärmeabsorption proportional zu setzen sei, giebt der Verfasser ebenfalls einen mathematischen Ausdruck und leitet daraus specielle Fälle ab.

Die Fortpflanzung der Wärme durch Leitung führt Wilhelmy auf diejenige durch Strahlung zurück und er findet eine Abhängigkeit des Leitungsvermögens eines Körpers von der Schwingungsdauer der geleiteten Wärme, also von der Temperatur, wie diefs in gewissem Sinne schon von Langberg (1) experimentell nachgewiesen worden ist. — Das Absorptions- und Emissionsvermögen findet Wilhelmy abhängig von dem Brechungsexponenten der Strahlen, also einestheils von der Schwingungsdauer, anderntheils von der Natur der aneinander grenzenden Medien. Die Versuche von Dulong und Petit über Abkühlungsgeschwindigkeit berechnet der Verfasser nach einer neuen Formel: $V = (t - \vartheta) \{M a^t \beta^\vartheta + N\}$, worin t und ϑ die Temperaturen des warmen Körpers und der Hülle, M das Emissionsvermögen bei 0°, N die in der Zeiteinheit durch die Luft herbeigeführte Abkühlung, α und β Constanten bedeuten. M ist von der chemischen Beschaffenheit des die Hülle erfüllenden Gases und dem Drucke abhängig, unter welchem das Gas steht. In einer besonderen, diesem Gegenstand gewidmeten Abhandlung giebt Wilhelmy (2) die Entwickelung der mitgetheilten Formel und

(1) Pogg. Ann. LXVI, 1. — (2) Pogg. Ann. LXXXIV, 119.

zeigt, dafs dieselbe nicht nur Dulong's und Petit's Beobachtungen genügt, sondern auch die Erklärung mancher von Provostaye und Desains gefundenen Anomalien an die Hand giebt.

Ausdehnung.

Militzer (1) hat Hülfstafeln berechnet, um gemessene Volume von Gasen von verschiedenem Ausdehnungscoëfficienten auf 0° und 760mm Druck zu reduciren.

J. M. Rankine (2) giebt folgende Formel für die Ausdehnung einiger Flüssigkeiten durch die Wärme :

$$\text{Log } V = Bt + \frac{C}{t} - A$$

Log V ist der gemeine Logarithmus des Volums der Flüssigkeit, verglichen mit deren Volum bei der Normaltemperatur, die für Wasser 4°,1 und für die übrigen Flüssigkeiten 0° ist; t bezeichnet die Temperatur, gemessen vom absoluten Nullpunkt, und sie wird nach Rankine (3) gefunden, wenn man 274°,6 zu den Graden der Centesimalscale addirt. A, B und C sind Constanten, die von der Natur der Flüssigkeit abhängen, und folgende Werthe haben :

	A	log B	log C
Wasser	0,4414907	0,8987546—4	1,7890286
Quecksilber	0,0229130	0,9048766—5	0,3703897—1
Alkohol	0,2615033	0,8414452—4	1,2893056
Schwefelkohlenstoff	0,2540074	0,8483872—4	1,2192054

Die Vergleichung der nach dieser Formel berechneten Werthe mit den von Hallström, Gay-Lussac und Regnault beobachteten zeige eine sehr genügende Uebereinstimmung.

J. Pierre hat seine Untersuchungen über Ausdehnung fortgesetzt. Die Resultate der vier ersten Abhandlungen desselben über diesen Gegenstand wurden im Jahresberichte f. 1847 und 1848, S. 60 ff. mitgetheilt; ihnen reihen sich folgende neuerdings veröffentlichte an.

(1) Wien. Acad. Ber. VI, 188 (Februar 1851). — (2) Aus Edinb. Phil. J. 1849, Oct., in Pogg. Ann. Ergänzungsbd. III, 479. — (3) Edinb. Phil. J. 1849, Juli.

In einer fünften Abhandlung (1) theilt Pierre die Untersuchung folgender Flüssigkeiten mit (die specifischen Gewichte gelten für 0°, die Siedepunktsangaben für die beigesetzten Barometerstände; V giebt das wahre Volum der Flüssigkeit für t°, das Volum bei 0° = 1 gesetzt, nach Versuchen, welche zwischen den durch die eingeklammerten Zahlen angegebenen Temperaturgrenzen angestellt wurden): Ausdehnung.

Aldehyd ($C_4H_4O_2$). Spec. Gew. 0,8055. Siedep. 22° bei 758mm,2.

$$V = 1 + 0{,}00165352t + 0{,}0000085060t^2 + 0{,}000000064258t^3$$
(— 20°,7 bis + 21°,3)

Buttersäure ($C_8H_8O_4$). Spec. Gew. 0,9817. Siedep. 163° bei 750mm,6.

$$V = 1 + 0{,}00102573t + 0{,}00000083761t^2 + 0{,}0000000034693t^3$$ (0° bis 100°)

$$V = 1 + 0{,}00103041t + 0{,}00000081889t^2 + 0{,}0000000033321t^3$$ (100 bis 161°)

Einfach-gechlortes Chloräthyl ($C_4H_4Cl_2$). Spec. Gew. 1,2407. Siedep. 64°,8 bei 754mm,1.

$$V = 1 + 0{,}00129072t + 0{,}0000001183 35t^2 + 0{,}0000000213 39t^3$$ (0° bis 61°,3)

Einfach-gechlortes Chlorelayl (einfach-gechlortes Oel des ölbildenden Gases; $C_4H_3Cl_3$). Spec. Gew. 1,4223. Siedep. 114°,2 bei 755mm,7.

$$V = 1 + 0{,}00105641t + 0{,}00000028035t^2 + 0{,}000000015088t^3$$ (0° bis 75°)

$$V = 1 + 0{,}00095271t + 0{,}00000319508t^2 + 0{,}000000006412t^3$$ (75° bis 114°)

Zweifach-gechlortes Chloräthyl ($C_4H_3Cl_3$). Spec. Gew. 1,3465. Siedep. 74°,9 bei 758mm,3.

$$V = 1 + 0{,}00117482t + 0{,}00000357709t^2 - 0{,}000000005367t^3$$ (0° bis 78°,9)

Pierre sucht aus diesen und aus den bei seinen früheren Untersuchungen erhaltenen Resultaten die Frage zu beantworten, ob isomere Flüssigkeiten bei Abkühlung um gleichviel Grade unter ihren Siedepunkt sich um gleichviel zusammenziehen. Wir geben im Folgenden einen Auszug aus seinen Vergleichungen; die Volume sind bei den angegebenen Siedepunkten = 10000 gesetzt, und angegeben, wie grofs sich nach seinen Bestimmungen die

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXI, 118; J. Phys. Ausl. I, 487; im Ausz Ann. Ch. Pharm. LXXX, 125.

Ausdehnung.

Bromamyl ($C_{10}H_{11}Br$). Spec. Gew. 1,1658. Siedep. 118°,7 bei 763^{mm},4.

$$V = 1 + 0{,}00102321t + 0{,}00000190086t^2 + 0{,}000000001976t^3 \quad (0^\circ \text{ bis } 80^\circ)$$

$$V = 1 + 0{,}00107093t + 0{,}00000085445t^2 + 0{,}000000007640t^3 \quad (80^\circ \text{ bis } 120^\circ{,}2)$$

Zweifach-gechlortes Chlorelayl (zweifach-gechlortes Oel des ölbildenden Gases; $C_4H_2Cl_4$). Spec. Gew. 1,6116. Siedep. 138°,6 bei 763^{mm},4.

$$V = 1 + 0{,}00083562t + 0{,}00000658771t^2 - 0{,}000000054142t^3 \quad (0^\circ \text{ bis } 60^\circ)$$

$$V = 1 + 0{,}00097717t + 0{,}00000078478t^2 + 0{,}000000004010t^3 \quad (60^\circ \text{ bis } 130^\circ{,}3)$$

Dreifach-gechlortes Chlorelayl (dreifach-gechlortes Oel des ölbildenden Gases; C_4HCl_5). Spec. Gew. 1,6627. Siedep. 153°,8 bei 763^{mm},4.

$$V = 1 + 0{,}00089904t + 0{,}00000245777t^2 - 0{,}000000012865t^3 \quad (0^\circ \text{ bis } 75^\circ)$$

$$V = 1 + 0{,}00097339t + 0{,}00000002577t^2 + 0{,}000000006364t^3 \quad (75^\circ \text{ bis } 148^\circ{,}3)$$

Einfach-Chorkohlenstoff (C_4Cl_4). Spec. Gew. 1,6490. Siedep. 123°,9 bei 761^{mm},8.

$$V = 1 + 0{,}00100263t + 0{,}00000032798t^2 + 0{,}000000015934t^3 \quad (0^\circ \text{ bis } 75^\circ)$$

$$V = 1 + 0{,}00092083t + 0{,}00000340075t^2 - 0{,}000000010076t^3 \quad (75^\circ \text{ bis } 117^\circ{,}2)$$

Tereben ($C_{40}H_{32}$). Spec. Gew. 0,8718. Siedep. 171° bei 743^{mm},8.

$$V = 1 + 0{,}00089655t + 0{,}00000203667t^2 - 0{,}000000007484t^3 \quad (0^\circ \text{ bis } 80^\circ)$$

$$V = 1 + 0{,}00087925t + 0{,}00000180950t^2 - 0{,}000000001726t^3 \quad (80^\circ \text{ bis } 157^\circ{,}3)$$

In Betreff der von Pierre aus seinen Versuchen gezogenen allgemeineren Schlufsfolgerungen, namentlich hinsichtlich der Verschiedenheit des wahren Ausdehnungscoëfficienten bei verschiedenen Temperaturen von dem mittleren (vgl. Jahresb. f. 1847 und 1848, S. 64), verweisen wir auf die Originalabhandlungen; diese Schlufsfolgerungen enthalten Nichts wesentlich Neues. Nur dem Wasser und wässerigen Lösungen schreibt Pierre die Eigenthümlichkeit zu, ein Maximum der Dichtigkeit zu zeigen. — Wie für die von Pierre früher untersuchten Substanzen geben wir auch für die im Vorstehenden aufgezählten in der anliegenden Tabelle A eine Uebersicht, welches das Volum einer Flüssigkeit bei D° unter dem Siedepunkt ist, wenn das Volum bei dem letzteren (durch die eingeklammerten Zahlen nochmals angegebenen) = 10000 gesetzt wird.

Zu S. 52 gehörig.

D	Aldehyd $C_4H_4O_2$	Zweifach-Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 (78°,1)	Schwefeläthyl C_4H_5S (91°)	Zweifach-Schwefelmethyl $C_2H_3S_2$ (112°,1)	Schwefelcyanmethyl C_2H_3, C_2NS_2 (132°,9)	Tereben $C_{40}H_{32}$ (161°)	D
0	100[illegible]	10000	10000	10000	10000	10000	0
5	99[illegible]	9929	9925	9937	9936	9945	5
10	981[illegible]	9860	9851	9875	9873	9889	10
15	97[illegible]	9795	9779	9814	9811	9834	15
20	96[illegible]	9729	9709	9754	9749	9780	20
25	95[illegible]	9665	9640	9694	9688	9725	25
30	94[illegible]	9603	9573	9635	9628	9672	30
35	94[illegible]	9542	9507	9579	9569	9618	35
40	93[illegible]	9482	9442	9523	9510	9565	40
45	92[illegible]	9423	9379	9467	9452	9513	45
50	921[illegible]	9365	9317	9412	9395	9461	50
55	91[illegible]	9308	9256	9358	9339	9410	55
60	90[illegible]	9252	9197	9305	9284	9359	60
65	—	9197	9139	9253	9229	9309	65
70	—	9142	9081	9202	9174	9260	70
75	—	9088	9025	9151	9121	9210	75
80	—	—	8970	9101	9068	9161	80
85	—	—	8915	9052	9017	9115	85
90	—	—	8862	9004	8967	9069	90
95	—	—	8807	8956	8919	9024	95
100	—	—	—	8909	8872	8979	100
105	—	—	—	8863	8825	8934	105
110	—	—	—	8818	8780	8890	110
115	—	—	—	8773	8735	8846	115
120	—	—	—	8729	8692	8802	120
125	—	—	—	8686	8649	8759	125
130	—	—	—	8643	8607	8716	130
135	—	—	—	8601	—	8674	135
140	—	—	—	—	—	8633	140
145	—	—	—	—	—	8592	145
150	—	—	—	—	—	8552	150
155	—	—	—	—	—	8512	155
160	—	—	—	—	—	8474	160

Für die Ausdehnung des Wassers ergaben frühere Untersuchungen von J. Pierre (1) und von H. Kopp (2) für Temperaturen von 0° bis zu etwa 50° nahe übereinstimmende Resultate; für höhere Temperaturen hatte aber Pierre erheblich gröfsere Resultate gefunden, als Kopp, so dafs z. B. die Ausdehnung des Wassers, welche nach Pierre's Messungen zwischen 0° und 97°,7 statt hat, nach Kopp dem Temperaturintervall 0° bis 98°,8 zukommt. Kopp (3) hat einige neue Versuche angestellt, um die Ausdehnung des Wassers für die dem Siedepunkt nahe liegenden Temperaturen zu bestimmen; er ermittelte das Gewicht des Wassers, welches ein Glasgefäfs von bekannter Ausdehnung bei verschiedenen Temperaturen bis zu einem an dem dünnen Halse befindlichen Striche füllte, und leitete hieraus die Ausdehnung des Wassers ab. So fand er das Verhältnifs der Volume A aus diesen neueren Versuchen, verglichen mit B, den Folgerungen aus den früher von ihm für die Ausdehnung des Wassers aufgestellten Formeln:

Ausdehnung.

bei	wie	zu A	zu B
9°,4 und 99°,33	1	1,042399	1,042376
9 ,4 „ 99 ,40	1	1,042521	1,042429
10 ,4 „ 99 ,33	1	1,042357	1,042290
10 ,4 „ 99 ,40	1	1,042480	1,042344

Diese neueren Bestimmungen bestätigen somit sehr nahe die von Kopp früher erhaltenen Resultate.

Kopp hat ferner die Ausdehnung mehrerer fester Substanzen zu ermitteln gesucht. Er suchte das spec. Gewicht derselben bei einer niedrigeren Temperatur (10 bis 20°) und bei einer höheren Temperatur (40 bis 50°; nur bei wenigen Metallen und Glas auch für den Siedepunkt des Wassers) in Wasser, indem er bestimmte, wieviel Wasser

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 61. — (2) Daselbst, 66. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 1; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 230; Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 338; Phil. Mag. [4] III, 268.

Ausdehnung. allein und wieviel Wasser neben einer bekannten Menge der zu untersuchenden Substanz ein Glasgefäfs, welches durch einen eingeschliffenen Stöpsel verschlossen werden konnte, bei verschiedenen Temperaturen füllte; die spec. Gewichte für diese verschiedenen Temperaturen reducirte er nach den von ihm früher für die Ausdehnung des Wassers gefundenen Formeln auf Wasser von 0° als Einheit, und leitete aus diesen Resultaten die cubische Ausdehnung der zu untersuchenden festen Substanz ab. Die Bestimmung des spec. Gewichts bei verschiedenen Temperaturen wurde in mehreren Versuchsreihen oft wiederholt, und durch Combination jedes Versuchs für eine niedrigere Temperatur mit allen Versuchen für höhere Temperaturen eine grofse Anzahl von Resultaten für die Ausdehnung erlangt, die in den meisten Fällen eine befriedigende Uebereinstimmung zeigten. In dem Folgenden sind die Mittelresultate gegeben für die cubische Ausdehnung für 1°. Für einzelne Substanzen untersuchte Kopp die Ausdehnung auch vermittelst Quecksilber, nach dem zuerst von Dulong und Petit benutzten Princip, das Gewicht Quecksilber zu bestimmen, welches neben einer bekannten Menge der zu untersuchenden Substanz ein Glasgefäfs bei verschiedenen Temperaturen füllt, und aus den bekannten spec. Gewichten der Substanz und des Quecksilbers und der bekannten Ausdehnung des Quecksilbers und des Glasgefäfses zu ermitteln, welches Volum der zu untersuchenden festen Substanz bei einer niederen und bei einer höheren Temperatur zukommt. Die mittelst Quecksilber erhaltenen Resultate für die cubische Ausdehnung für 1° sind in dem Folgenden mit * bezeichnet. — Die bei diesen Versuchen überhaupt angewendeten Mengen der zu untersuchenden Substanzen betrugen 5 bis 12 Cubikcentimeter, indem im Allgemeinen von den Körpern mit gröfserem specifischem Gewicht ein kleineres Volum als von den mit niedrigerem specifischem Gewicht angewendet wurde :

Substanz	Formel	Cubische Ausd. für 1°.	Substanz	Formel	Cubische Ausd. für 1°.
Kupfer	Cu	0,000051	Arragonit	CaO, CO_2	0,000065
Blei	Pb	0,000089	Kalkspath	CaO, CO_2	0,000018
Zinn	Sn	0,000069	Bitterspath	$CaO, CO_2 + MgO, CO_2$	0,000035
Eisen	Fe	0,000087 *			
Zink	Zn	0,000089	Eisenspath	$Fe(Mn,Mg)O, CO_2$	0,000035
Cadmium	Cd	0,000094			
Wismuth	Bi	0,000040	Schwerspath	BaO, SO_3	0,000058
Antimon	Sb	0,000033	Cölestin	SrO, SO_3	0,000061
Schwefel	S	0,000183	Quarz	SiO_3	0,000042
Bleiglanz	PbS	0,000068			0,000039 *
Zinkblende	ZnS	0,000036	Orthoklas	$KO, SiO_3 + Al_2O_3, 3SiO_3$	0,000026
Eisenkies	FeS_2	0,000034			0,000017 *
Rutil	TiO_2	0,000032	Weiches Natronglas	. . . .	0,000026
Zinnstein	SnO_2	0,000016			
Eisenglanz	Fe_2O_3	0,000040	Desgl., andere Sorte	. . . .	0,000024 *
Magneteisen	Fe_3O_4	0,000029			
Flufsspath	CaFl	0,000062	Hartes Kaliglas	. . . .	0,000021 *

Specifische Wärme.

Person hat die im vorigen Jahresberichte, S. 55, nach einem früher erschienenen Auszug besprochenen Untersuchungen über die specifische Wärme der Salzlösungen und über die latente Lösungswärme jetzt vollständiger veröffentlicht.

In einer Abhandlung über die specifische Wärme der Salzlösungen (1) theilt Person folgende Resultate mit. C ist die specifische Wärme einer Lösung von P Theilen Wasser auf 1 Theil Salz, wie sie die Versuche im Mittel ergaben; l ist die berechnete mittlere specifische Wärme der Lösung, berechnet nach der specifischen Wärme des geschmolzenen Salzes (die Rechnung giebt also an, wieviel Wärme zur Erwärmung des Wassers und des geschmolzenen Salzes, beide gesondert gedacht, nöthig wäre), s die berechnete mittlere specifische Wärme, wenn die specifische Wärme des festen Salzes der Rechnung zu Grund gelegt wird (2):

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXIII, 437; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 136. — (2) Die Data für diese Berechnungen sind in Person's früheren Untersuchungen, Jahresber. f. 1847 u. 1848, 72 und Jahresber. f. 1849, 32, enthalten.

Specifische Wärme.

P	C	l	s
Salpeters. Kali, KO, NO_5			
5	0,8542	0,8731	0,8891
10	0,9172	0,9308	0,9395
20	0,9530	0,9638	0,9683
Salpeters. Natron, NaO, NO_5			
1,527	0,7369	0,7143	0,7711
5	0,8682	0,8797	0,9038
10	0,9214	0,9344	0,9475
20	0,9586	0,9656	0,9725
Salpeters. Kali-Natron *) $KO, NO_5 + NaO, NO_5$			
5	0,8588	0,8725	0,8920
10	0,9186	0,9304	0,9411
20	0,9579	0,9636	0,9691

P	C	l	s
Phosphors. Natron, $2 NaO, HO, PO_5 + 24 HO$			
5	0,9364	0,9017	0,9577
10	0,9700	0,9463	0,9788
20	0,9832	0,9719	0,9879
Chlorcalcium, $CaCl + 6 HO$			
3,64	0,8587	0,8588	0,9028
10	0,9414	0,9404	0,9591
18,10	0,9664	0,9657	0,9765
Chlornatrium, $NaCl$			
3,067	0,7852	—	0,8067
3,640	0,8014	—	0,8303
7,280	0,8721	—	0,9051
14,770	0,9288	—	0,9502

*) Vgl. Jahresber. f. 1849, 33.

Person ist der Ansicht, man könne nur die aus der spec. Wärme des geschmolzenen Salzes berechnete mittlere spec. Wärme der Lösung mit der beobachteten vergleichen, weil nur hier in den Differenzen sich eine Regelmäſsigkeit ergebe, nämlich daſs die berechnete specifische Wärme stets gröſser sei als die beobachtete. Die Gröſse der Differenz zwischen beiden hängt nach ihm nicht ab von der Gröſse der Affinität der Bestandtheile der Lösung zu einander; auch nicht von der Gröſse der Verdichtung, die bei der Vereinigung der Bestandtheile der Lösung statt hat; sie sei im Allgemeinen am gröſsten, wenn die Lösung nahezu gleichviel beider Bestandtheile enthält. Auf die Unabhängigkeit der Gröſse dieser Differenz von der Gröſse der Verdichtung schloſs Person namentlich aus Versuchen mit Verdünnungen von Schwefelsäure, wo er für die Mischungen von P Wasser auf 1 Theil Schwefelsäurehydrat die spec. Wärme C und die Dichtigkeit D (für 0°) ermittelte, und mit der berechneten mittleren spec. Wärme l und der berechneten mittleren Dichtigkeit d verglich :

P	C	1—C	D	D—d
0	0,3095	—	1,8599	—
0,1796	0,4330	—0,0015	1,8012	0,1565
0,3158	0,4534	+ 0,0408	1,7005	0,1588
0,9608	0,5851	+ 0,0729	1,4203	0,1117

Latente Lösungswärme.

In den Untersuchungen über latente Lösungswärme (1) erhielt Person folgende Versuchsresultate (für die unter nahe gleichen Umständen angestellten Versuche sind in Folgenden nur die Mittelresultate angeführt). Bei Lösung von 1 Grm. Salz in P Wasser bei t° ist die Anzahl q der gebunden werdenden Wärmeeinheiten :

P	t	q	P	t	q	P	t	q
Chlornatrium, NaCl			Salpeters. Kali, KO, NO_5			Salpeters. Natron-Kali*), NaO, NO_5 + KO, NO_5		
8,64	15°,8	8,6	5	30°,0	68,9	5	27,8	59,1
7,28	17 ,1	13,5	10	23 ,8	76,7	10	23,9	65,0
7,28	10 ,3	14,9	10	5 ,5	80,2	20	21,6	68,9
7,28	0 ,2	18,7	20	19 ,7	80,5			
14,77	13 ,8	18,8	20	5 ,7	86,4			
Chlorcalcium, CaCl + 6 HO			Salpeters. Natron, NaO, NO_5			Phosphors. Natron, 2 NaO, HO, PO_5 + 24 HO		
			1,6	3,2	36,3			
0,85	6,6	21,5	5	22,7	47,1	5	35,4	58,6
12,02	8,4	19,4	10	19,7	52,6	10	29,6	64,0
26,00	7,9	19,4	20	22,8	55,7	20	27,8	63,9

*) Vgl. Jahresber. f. 1849, 33. Person bemerkt, dafs die beiden Salze bei der Auflösung keinen Einflufs auf einander ausüben.

Es zeigt sich im Allgemeinen, dafs die latent werdende Wärme bei Auflösung bei höheren Temperaturen kleiner ist, als bei Auflösung in gleichviel Wasser bei niedrigeren Temperaturen. Die Ursache davon erkennt Person darin, dafs die spec. Wärme der Salzlösungen kleiner ist, als die der getrennten Bestandtheile (vgl. S. 56), und da somit bei der Vereinigung der Bestandtheile bei höherer Temperatur eine gröfsere Menge Wärme frei wird, mufs diese die latente Lösungswärme sich kleiner ergeben lassen. Bei dem Lösen des Chlornatriums in der 7,28fachen Menge

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXIII, 448; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 139.

Gasverdichtung. lassen sich bei sehr hohem Drucke alle Gase in einem weit geringeren Verhältnifs verdichten, als der angewendeten Kraft entspricht; in den Raum, welchen bei dem Druck von 1 Atmosphäre 1 Volum Gas erfüllt, gehen nach ihm unter einem Druck von 3600 Atmosphären nur 710 Volum Stickgas, 730 Kohlenoxydgas, 800 atmosphärische Luft, 850 Leuchtgas, 1040 Wasserstoffgas; bei keinem dieser Gase zeigte sich hierbei ein Beginnen von Flüssigwerden. Indessen war bei diesen Versuchen namentlich die Schätzung des Druckes unsicher.

Dampfspannung. Brame (1) hat Beobachtungen über die Spannung von Quecksilberdämpfen, sowohl in isolirtem Zustande, als in Gegenwart von Jod, Brom, Chlor und feuchtem Terpentinöl angestellt, welche seine früheren (2), aus ähnlichen Versuchen gezogenen Schlüsse bestätigten. Der reine Quecksilberdampf erhob sich bei — 5° noch zu 1 Meter Höhe.

Hygrometrie. Von J. F. Miller (3) wird eine Tafel mitgetheilt und empfohlen, welche von Glaisher als Resultat zahlreicher Beobachtungen aufgestellt worden sei, um aus dem Unterschied d der Temperaturen am Psychrometer den Unterschied D zwischen der Temperatur der Luft und dem Thaupunkt abzuleiten. In der Gleichung : $D = c \, . \, d$, ist c mit der Temperatur der Luft veränderlich. Es ist z. B. für Lufttemperaturen unter — 5° gleich 8,5; für Lufttemperaturen zwischen + 5° und + 7° gleich 2,3; für Lufttemperaturen über 20° gleich 1,5.

Andrews (4) hat gefunden, dafs gewisse getrocknete pulverförmige Substanzen, wie schwarzes Manganoxyd, schwefelsaurer Kalk, alle Feuchtigkeit aus der durchströmenden Luft so vollständig aufnehmen, dafs eine dahinter angebrachte Röhre von Chlorcalcium nicht mehr an Ge-

(1) Instit. 1851, 389. — (2) Jahresber. f. 1849, 40. — (3) Phil. Trans. Part I, 141; im Ausz. Phil. Mag. [4] I, 168. — (4) Sill. Am. J. [2] XII, 419; Inst. 1851, 302; J. Phys. Ausl. III, 359; Pogg. Ann. LXXXV, 36.

wicht zunimmt. Er schlägt daher mit solchen Substanzen gefüllte Röhren als Hygrometer zur Controlirung des Daniell'schen oder August'schen Instrumentes oder zur Bestimmung der während längerer Zeit in der Luft enthaltenen Wassermenge (Integralhygrometer) vor.

Hygrometrie.

Von Walferdin (1) ist ein neues Psychrometer construirt worden, welches die Stelle des August'schen vertreten soll. Es besteht aus einem Alkoholthermometer von äufserst feinem Faden mit einem Quecksilbertröpfchen als Index, construirt nach dem Princip des früher von Walferdin (2) angegebenen Differentialthermometers. Die Länge des Stiels beträgt etwa 3 Decimeter, so dafs, bei einem Spielraum von 15°, der Grad noch in mehr als 50 Unterabtheilungen getheilt ist. Man soll das Thermometer zunächst mit trockner Kugel, nachher auch mit einer die Kugel umgebenden doppelten Hülle von benäfstem Battist, an einer 10 bis 15 Centimeter langen Schnur im Kreise herumschwenken, wodurch man den Unterschied des trocknen und feuchten Thermometers weit genauer erhalte, als mit dem August'schen Instrumente.

Verdichtung von Feuchtigkeit auf kühlen Flächen.

Bekanntlich nimmt die Regenmenge, welche man in einem Gefäfse auffängt, mit zunehmender Höhe im Allgemeinen ab. Dalmahoy (3) führt an, dafs Phillips und Gray diese Erscheinung aus der Verdichtung von Feuchtigkeit auf der Oberfläche der aus kühleren Luftschichten in wärmere herabfallenden Regentropfen erklärt hätten; dafs aber diese Erklärung nicht Stich halte vor den Versuchen, welche er angestellt habe über die Feuchtigkeitsmenge, welche sich auf kühlen Flächen in bewegter und ruhiger Luft niederschlage. Dalmahoy wendete ein mit einem Deckel versehenes cylindrisches Kupfergefäfs von ¼ Zoll Tiefe und 3 Zoll innerem Durchmesser an. Dasselbe

(1) Compt. rend. XXXIII, 454; Instit. 1851, 348; Pogg. Ann. Ergb. III, 471. — (2) Pogg. Ann. LVII, 541. — (3) Edinb. Phil. Transact. XX, Part II, 299.

Verdichtung von Feuchtigkeit auf kühlen Flächen.

wurde gewogen, dann in schmelzendes Eis versenkt, so dafs es eine Temperatur von 0° annahm, hierauf der Deckel abgenommen und das Gefäfs 5 Minuten lang einem Luftstrom oder der ruhigen Luft ausgesetzt; sodann wurde der Deckel wieder aufgesetzt, das Gefäfs aus dem Eis genommen, sorgfältig getrocknet und wieder gewogen. Der Unterschied beider Wägungen gab die Feuchtigkeitsmenge, welche sich niedergeschlagen hatte. Dalmahoy fand, dafs diese Mengen bei bewegter Luft durch die Formel: $c = m (f'' - f''')$, bei ruhiger Luft durch die Formel : $c = M (t - t''') (f'' - f''')$ ausgedrückt werden konnten, worin f'' und f''' Dampfspannungen bei dem Thaupunkt und der Temperatur t''' der condensirenden Fläche, t die Temperatur der Luft, m und M aber Coëfficienten bedeuten, deren ersterer mit der Geschwindigkeit des Luftstroms sich änderte. Aus den in einer Tabelle mitgetheilten Versuchsresultaten berechnen sich die Coëfficienten für 100 Quadratzoll Fläche und für 1 Minute Zeit : $M = 0{,}12$; m dagegen $= 18{,}3$; $26{,}5$; $39{,}7$; $44{,}6$, wenn die Geschwindigkeit des Stroms 4,12; 8,24; 14,8; 20,6 Fufs in der Secunde beträgt. — Indem nun Dalmahoy hiernach berechnet, wie viel Wasser sich auf den Regentropfen verdichten könne, indem er alle Elemente, Temperatur, Gröfse der Tropfen, Fallzeit, möglichst günstig für einen reichlichen Niederschlag annimmt, findet er denselben immer noch 635 mal geringer, als er sein müfste, um die Ungleichheiten der in verschiedenen Höhen beobachteten Regenmengen zu erklären.

Auch Maille (1) berechnet, dafs der Unterschied der Regenmenge in der Tiefe und in der Höhe unmöglich auf Rechnung des auf dem Regentropfen verdichteten Wassers kommen könne, und sucht denselben aus einer Wirkung des Windes zu erklären, welcher durch Widerstände, wie

(1) Compt. rend. XXXIII, 602.

sie die Gebäude und das Pluviometer selbst darböten, abgelenkt, den tieferen Stellen mehr Wasser zuführe.

Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre im nördlichen Europa.

Quintus Icilius(1) hat aus mehrjährigen Beobachtungen den Gang der relativen Feuchtigkeit während des Tages und Jahres für die drei Stationen : Brüssel, Petersburg und Catherinenburg, berechnet. Wir müssen bezüglich der einzelnen Resultate auf die Abhandlung selbst verweisen, und entnehmen derselben nur die Extreme im jährlichen Gange. Diese ergaben sich wie folgt (die vollkommene Sättigung der Luft mit Feuchtigkeit ist dabei = 1 angenommen) :

	Maximum		Minimum		Untersch.
	Zeit	Werth	Zeit	Werth	
Brüssel	3. Januar	0,921	11. Mai	0,760	0,161
Petersburg	24. December	0,925	20. Mai	0,717	0,208
Catherinenburg	15. December	0,972	30. Mai	0,627	0,345

Die Unterschiede zwischen den Extremen sind, wie man sieht, im Continentalklima am gröfsten.

Wärmestrahlung. Polarisation und Diffusion der Wärme.

Provostaye und P. Desains (2) hatten in einer früheren Abhandlung gefunden, dafs die von rothglühendem Platin unter schiefen Neigungswinkeln ausströmende Wärme theilweise polarisirt ist, und zwar in der Weise, dafs die vorherrschende Composante in der Ausstrahlungsebene schwingt. Um den Grad der Polarisation unter verschiedenen Incidenzen zu messen, bedienten sich die genannten Forscher eines Satzes von Glimmerplatten, welcher unter bestimmter Incidenz verschiedene Mengen der Wärme durchläfst, je nachdem die vorherrschende Schwingungsrichtung des theilweise polarisirten Strahls parallel oder rechtwinklig zur Einfallebene steht. Um aus dem Verhältnifs beider Mengen auf den Grad der ursprünglichen Polarisation schliefsen zu können, depolarisirten Provo-

(1) Pogg. Ann. LXXXIV, 285. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXII, 112; J. Phys. Ausl. II, 237; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 142; Compt. rend. XXXII, 86; Inst. 1851, 26.

Polarisation und Diffusion der Wärme.

staye und Desains einen geradelinig polarisirten Strahl mit einer parallel der Axe geschnittenen Quarzplatte, welche in verschiedene Azimute gegen die Schwingungsrichtung gestellt wurde, und bestimmten dann die durch die Glimmersäule in den beiden Hauptstellungen gehenden Componenten. — Um den Polarisationszustand der vom glühenden Platin ausgehenden Lichtstrahlen mit dem der Wärmestrahlen vergleichen zu können, bedienten sich die genannten Forscher einer von E. Desains angegebenen, im vorjährigen Berichte (1) mitgetheilten Methode. Die folgende Tafel enthält die Resultate :

Winkel der ausfahrenden Strahlen mit dem Lothe	Grad der theilweisen Polarisation	
	der Wärme	des Lichtes
70°	0,70	0,45
60°	0,51	0,32
50°	—	0,265
40°	0,26	—
30°	0,06 bis 0,07	—
0°	0,00	—

Mit Platinmohr überzogenes Platin gab unter einem Ausstrahlungswinkel von 70° nur 0,13 polarisirter (in der Ausstrahlungsebene schwingender) Wärme, Kienrufs zeigte davon keine Spur. — Den merklichen Unterschied zwischen dem Polarisationszustand der Licht- und Wärmestrahlen leiten Provostaye und Desains aus der gröfseren Wellenlänge der Wärmestrahlen her, welche zum gröfsten Theil aus dunkler Wärme bestehen.

Sie finden diese Auffassungsweise in Uebereinstimmung mit einer Hypothese von Fourier, welche eine Beziehung zwischen der Ausstrahlung und Reflexion aufstellt. Es wird dieser Hypothese zufolge angenommen, dafs die vom Innern eines Körpers nach der Oberfläche vordringende Wärme hier eine theilweise Zurückwerfung, ähnlich einem von Aufsen auftreffenden Strahle erfahre. Dafs der wirklich

(1) Jahresber. f. 1850, 147.

Polarisation und Diffusion der Wärme.

austretende Strahl dabei nicht gebrochen werden soll, schliefst zwar einen physikalischen Widerspruch ein; indessen erklärt die Hypothese, wie Provostaye und Desains bemerken, viele Gesetze der strahlenden Wärme sehr gut, wie z. B. die Gleichheit des Ausstrahlungs- und Absorptionsvermögens für Strahlen von gleicher Temperatur, ihre Verschiedenheit für leuchtende und dunkle Strahlen, da für diese eine ungleiche Reflexion eintritt. Die Hypothese lehrt, auf welche Art die Ausstrahlung sich mit der Neigung der Strahlen gegen die Oberfläche ändert, und erklärt, warum sowohl die Wärme, als das Licht, welche von glühenden Körpern in schiefer Richtung ausstrahlen, vorzugsweise in der Ausstrahlungsebene schwingen. Sie bilden nur die Ergänzung zu den innerlich reflectirten Strahlen, welche gerade wie die äufserlich reflectirten vorzugsweise rechtwinklig gegen die Einfallebene schwingen. Die genannten Forscher weisen an einzelnen, ihren Beobachtungsresultaten entnommenen Beispielen nach, dafs die von einem Element einer glühenden Platinfläche ausgestrahlte (also theilweise polarisirte) Wärme sich mit der von demselben Element reflectirten (rechtwinklig zur Einfallebene schwingenden) gerade zu natürlicher, unpolarisirter Wärme zusammensetzt; und dafs das Gleiche auch für die Lichtstrahlen gilt. Ein Körper ohne Reflexionsvermögen, wie der Kienrufs, polarisirt die Wärme nicht durch Spiegelung, aber ebensowenig durch Ausstrahlung.

Da Provostaye und Desains bei den vorhergehenden Betrachtungen stets vorausgesetzt hatten, dafs das Reflexionsvermögen des Platins in der Róthglühhitze das nämliche sei, wie bei gewöhnlicher Temperatur, so führen sie schliefslich an, auf welchem Wege sie diese Thatsache festgestellt haben. Sie bemerken, dafs aus der Unveränderlichkeit des Reflexionsvermögens die Unveränderlichkeit des Absorptionsvermögens folge, und dafs, wenn das Ausstrahlungsvermögen des Platins sich bei einer Erhöhung der Temperatur von 150° auf 900° verdoppele, diefs nicht

Polarisation und Diffusion der Wärme.

von einer Veränderung in dem Zustand der Platinoberfläche, sondern von einer Veränderung in der Beschaffenheit der emittirten Strahlen herrühre.

In einer zweiten Arbeit haben Provostaye und P. Desains (1) untersucht, nach welchen Gesetzen polarisirte und natürliche Wärme- und Lichtstrahlen von matten Oberflächen zerstreut werden, wie sich die Intensität und der Polarisationszustand der zerstreuten Wärme unter verschiedenen Neigungswinkeln gegen das Loth und in verschiedenen Azimuten gegen die Einfallebene verhält. Bei normaler Incidenz ist begreiflicher Weise die Vertheilung der zerstreuten Wärme in allen Azimuten gleich und von dem Polarisationszustand unabhängig. Versuche an Flächen, welche mit Bleiweifs oder fein gepulvertem Silber überzogen waren, gaben folgende Resultate : A bedeutet die Incidenz der einfallenden Wärme, B die Incidenz, unter welcher die Thermosäule die zerstreute Wärme aufnahm, J die Intensität der zerstreuten Wärme :

A	B	J	
		Bleiweifs	Silber
0°	0°	1,000	1,00
0°	20°	0,946	
0°	25°	0,917	0,67
0°	35°	0,806	0,46
0°	45°	0,68	0,32
0°	50°	0,60	
0°	60°	0,48	0,15
0°	70°	0,304	
0°	75°	0,24	0,067

Die Werthe nehmen bei dem Bleiweifs im Verhältnifs des Cosinus von B, bei dem gepulverten Silber in rascherem Verhältnifs ab. Da man die einfallenden Strahlen und die Axe der Thermosäule nicht in einerlei Richtung gegen die zerstreuende Fläche bringen konnte, so konnte auch

(1) Compt. rend. XXXIII, 444; Inst. 1851, 345; Arch. phys. nat. XVIII, 207; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 145; vollständiger Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 192.

die obige Tafel nicht unmittelbar in der angegebenen Vollständigkeit aus den Versuchen hervorgehen. Allein bei dem Bleiweifs blieb, wie Provostaye und Desains fanden, das Gesetz der Vertheilung der zerstreuten Wärme ungeändert, wenn auch die einfallenden Strahlen bis gegen 30° hin von der Normalen abwichen, und das Silber zeigte insofern Aehnlichkeit mit polirten Flächen, als es bei gleichen Werthen von A und B immer die nämliche Wärmemenge zurückwarf, so lange jene Werthe nicht viel von 0° abwichen.

Polarisation und Diffusion der Wärme.

Chromsaures Bleioxyd und Zinnober zeigten das nämliche Gesetz der Vertheilung der zerstreuten Wärme, wie Bleiweifs. Bei normaler Incidenz und bei gleichen Werthen von B gaben jene Substanzen constant 0,8 und respective 0,58 von der Wärmemenge, welche das Bleiweifs zerstreute.

Um die ganze Menge der zerstreuten Wärme zu bestimmen, mittelten die genannten Forscher zunächst das Verhältnifs der normal einfallenden Wärme zu der unter einer gewissen Incidenz zerstreuten Wärme aus, und fanden dann die Summe der nach allen Richtungen zerstreuten Wärme mittelst einer Integration, bezüglich deren Begründung wir auf die Abhandlung verweisen. Es ergab sich für 100 einfallende Strahlen

	die zerstreute Wärme	also die absorbirte Wärme	
Bleiweifs . .	82	18	19
Chroms. Bleioxyd	66	34	32
Zinnober . .	48	52	51
Gepulvertes Silber	76	24	30 21

Die erste Zahlenreihe der absorbirten Wärme ergänzt die zerstreute Wärme zu 100; die zweite Zahlenreihe ist aus früheren Beobachtungen von Provostaye und Desains abgeleitet. Bei dem Silber ändert sich die Absorption mit der Incidenz, und die genannten Forscher fanden mittelst eines Alkoholthermometers, dessen dreiseitig prismatisches Gefäfs mit gepulvertem Silber über-

Polarisation und Diffusion der Wärme.

zogen wurde, dafs von 100 Strahlen unter 76° Incidenz 30, unter normaler Incidenz 21 Strahlen absorbirt wurden. Sie verkennen das Auffallende dieses Resultates nicht, da die matten Oberflächen bekanntlich unter sehr schiefen Incidenzen eine Art Spiegelung zeigen.

Wenn die Incidenz der einfallenden Wärme die Grenze von 30° überschreitet, bleibt für das Bleiweifs und die verwandten Substanzen das Gesetz des Cosinus nicht mehr bestehen. Nimmt man die Werthe von A und B stets gleich und läfst sie von 0 bis 90° zunehmen, so zeigt sich bei einer gewissen Incidenz ein Minimum der reflectirten Wärme sowohl für die rechtwinklig als für die parallel zur Einfallebene schwingenden Strahlen. Uebrigens ist die Diffusion dieser beiden Strahlen nicht mehr gleich. Flächen, welche mit gepulvertem Silber oder Platinschwarz überzogen sind, zeigen annähernd das Verhalten polirter Körper; die Intensität der Reflexion nimmt mit wachsender Incidenz stetig zu, und zwar in höherem Grade für die rechtwinklig als für die parallel der Einfallebene schwingenden Strahlen.

Wenn natürliche oder polarisirte Wärme normal einfällt, so ist die unter grofsen Neigungswinkeln diffundirte Wärme fast gänzlich unpolarisirt; ebenso nimmt man in der normalen Richtung kaum eine Spur von Polarisation wahr, wenn die polarisirte Wärme unter grofsen Incidenzen einfällt. Giebt man dagegen den Winkeln A und B gleiche und hinlänglich grofse Werthe, so findet eine sehr kräftige Polarisirung der natürlichen Wärme statt:

	A	B	Antheil an polaris. Wärme
Bleiweifs	70°	70°	0,46
Schwefelmilch	67°	67°	0,446
Platinschwarz	70°	70°	0,76

Das Platinschwarz polarisirt so kräftig, wie schwarzes polirtes Glas. Uebrigens ist die Wärmediffusion an diesem Körper zu gering, um bei normaler Incidenz den Polarisationszustand der unter verschiedenen Neigungswinkeln zerstreuten Strahlen mit Sicherheit untersuchen zu können.

Provostaye und Desains wandten sich darum zur Untersuchung des Polarisationszustandes des an matten Oberflächen zerstreuten Lichtes. Bei der normalen Incidenz fanden sie das von Kienrufs, Platinschwarz und mattem schwarzem Glase zerstreute Licht vorzugsweise rechtwinklig zur Einfallebene schwingend, um so mehr, je kleiner der Winkel der reflectirten Strahlen mit der zerstreuenden Fläche war. Bleiweifs, chromsaures Bleioxyd, Schwefel und Zinnober gaben von 0 bis zu 30° Incidenz hin keine merkliche Polarisation. Bei 70° Incidenz war bei allen Substanzen in Richtung der regelmäfsigen Reflexion eine deutliche Polarisation vorhanden, und zwar in folgendem Verhältnifs :

Polarisation und Diffusion der Wärme.

Kienrufs	0,25	Zinnober	0,52
Chroms. Bleioxyd	0,44	Platinschwarz	0,61
Bleiweifs	0,45	Mattes schwarzes Glas	0,64
Schwefelmilch	0,50		

Bei dieser Incidenz ist bei den meisten dieser Substanzen das normal zerstreute Licht unpolarisirt; ebenso alles Licht, welches man zwischen dem Loth und dem einfallenden Strahle wahrnimmt. Auf der andern Seite des Lothes erreicht die Polarisation ein Maximum (für das matte schwarze Glas bei 56° ungefähr 0,8), und ist bei den die Oberfläche streifenden Strahlen noch bemerkbar.

Wenn ein polarisirter Strahl normal auf eine matte Fläche einfällt, so wird er zum Theil depolarisirt. Bleiweifs und Schwefelmilch depolarisiren fast vollständig; bei den matten schwarzen Flächen ist die Depolarisation der beiden Hauptcomposanten bis zu 30° Incidenz hin nur schwach, und sie bleibt unter allen Incidenzen gering für den rechtwinklig zur Reflexionsebene schwingenden Strahl; bei dem in der Reflexionsebene schwingenden Strahl nimmt dagegen die Depolarisation mit der Incidenz rasch zu. Bei der streifenden Incidenz sind die regelmäfsig reflectirten Strahlen gar nicht depolarisirt, die normal zerstreuten haben noch folgenden Grad von Polarisation :

Polarisation und Diffusion der Wärme.

	Das einfallende Licht schwingt rechtwinklig zur Einfallebene	schwingt in der Einfallebene
Schwefel	0,10	Unmerklich
Bleiweifs		Unmerklich
Zinnober	0,28	0,15
Kienrufs	0,85	0,20
Platinschwarz	0,57	0,34.

Von der Normale aus nimmt nach der Seite des reflectirten Strahles die Polarisation erst langsam, dann immer rascher zu. Auf der Seite des einfallenden Strahles ist diefs nicht der Fall. Die Depolarisation ist bei den Lichtstrahlen ebenso wie bei der Wärme am stärksten für den in der Einfallebene schwingenden Strahl.

Provostaye und Desains bemerken noch, dafs die Diffusion der verschiedenen Farbenstrahlen an schwarzen und weifsen Flächen gleich, an farbigen Oberflächen aber ungleich zu sein scheine.

An polirten Flächen finde man die Schwingungen der zerstreuten Wärme beiderseits von dem regelmäfsig reflectirten Strahl nur bis zu einer gewissen Grenze hin rechtwinklig gegen die Einfallebene, aufserhalb dieser neutralen Punkte erfolgen die Schwingungen vorzugsweise in der Einfallebene. Je mehr man die Politur vermindere, um so mehr erweiteren sich jene Grenzen, bis endlich das obenbeschriebene Verhalten matter Oberflächen eintrete.

Polarisationszustand der atmosphärischen Wärmestrahlen.

Wartmann (1) hat den Polarisationszustand der von verschiedenen Gegenden des Himmels herabkommenden Wärmestrahlen untersucht, indem er zuerst ein Bündel dünner Glimmerplatten und bei späteren Versuchen ein grofses Nikol'sches Prisma (2) als analysirenden Apparat

(1) Arch. phys. nat. XVIII, 89; Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 341 — (2) Es wird nun zum zweiten Mal angegeben, dafs Wartmann mit einem Nikol'schen Prisma von etwa einem Meter Länge ($0^m,86$) gearbeitet habe, was doch in der That nicht wohl glaublich ist (vgl. Jahresber. f. 1850, 193); hier findet wohl wiederholt ein Irrthum statt.

anwendete. Trotzdem, dafs bei diesen Versuchen die beständigen Temperaturwechsel und Strömungen, welchen die Luft ausgesetzt ist, sehr störend einwirken, glaubt Wartmann sich doch überzeugt zu haben, dafs der Polarisationszustand der atmosphärischen Wärmestrahlen unter gleichen Umständen der nämliche sei, wie derjenige der Lichtstrahlen. Die Heiterkeit der Luft hat einen entschiedenen Einflufs auf die Stärke der Polarisation, welche darum im Winter nur an den günstigsten Tagen bemerklich hervortritt.

Polarisationszustand der atmosphärischen Wärmestrahlen.

Liais (1) giebt eine Methode an, die wahre Temperatur der Luft, trotz der Wärmestrahlung umgebender Körper, mittelst dreier Thermometer genau zu erfahren. Man soll dieselben unter möglichst gleiche Umstände bezüglich des strahlenden Einflusses der Umgebung versetzen, so dafs sie gleiche Temperatur anzeigen, und sie dann mit drei Substanzen von bekanntem Ausstrahlungsvermögen f, f' und f'' überziehen. Giebt dann das erste Thermometer einen vorerst unbekannten Ueberschufs t der Temperatur über diejenige der Luft an, das zweite einen Ueberschufs $t + a$, das dritte $t + b$, wo a und b durch Beobachtung gefunden werden, so zeigt Liais, dafs $t = \frac{ab\ f\ (f''-f')}{bf''\ (f'-f)\ -\ af'\ (f''-f)}$.

Benutzung der Wärmestrahlung zur genauen Temperaturbestimmung.

Das Streben, die verschiedenen physikalischen Vorgänge unter einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkte aus der Constitution der Materie zu erklären, welches jetzt immer bemerkbarer hervortritt, hat zu mehreren neuen Hypothesen Veranlassung gegeben. Es gehören dahin die Ansichten von Zantedeschi (2), von Wilhelmy (3) und von Rankine. Die Hypothese des letzteren Forschers

Bewegungslehre. Hypothesen über die Constitution der Körper.

(1) Compt. rend. XXXIII, 207; Arch. phys. nat. XVIII, 87; Pogg. Ergänzungsbd. III, 316. — (2) Vgl. S. 10. — (3) Vgl. S. 45.

ist in diesem Jahresbericht bei Optik ihren Grundzügen nach mitgetheilt.

Einheit der Kräfte.

J. Goodmann (1) hat ein Galvanometer im Sonnenschein aufgestellt und eine Ablenkung der Nadel bemerkt. Er schliefst daraus auf die Einheit der Kräfte des Lichtes, der Wärme, der Electricität und des Magnetismus.

Festigkeit und Elasticität von Metallen.

Gelegentlich der Erbauung der Conway- und der Britanniabrücke sind eine grofse Anzahl von Versuchen über die mechanischen Eigenschaften des Gufseisens von Stephenson, Fairbairn und Hodgkinson angestellt worden, welche nun Couche (2) mit Benutzung der englischen Quellen (3) und mit Hinzufügung eigner Beobachtungsresultate zusammengestellt und zur Grundlage einer Discussion über jenen, im Verhältnifs seiner wichtigen Anwendungen in der Technik noch zu wenig gekannten Körper gemacht hat.

Die Zerreifsungsversuche ergaben meist eine absolute Festigkeit von 10 bis 11 Kilogramm auf den Quadratmillimeter, doch schwankten die Resultate für verschiedene Eisensorten zwischen 9 und 18 Kilogr. Bei einer Festigkeit von nahe 11 Kilogr. betrug die Verlängerung im Augenblick des Zerreifsens 0,00162. Couche bemerkt, dafs die oberflächigen Schichten immer eine weit bedeutendere Festigkeit besitzen, als der Kern der Gufseisenmasse, welcher, je weiter von der Oberfläche, desto gröberes krystallinisches Gefüge zeige.

Die Resultate der Versuche über den elastischen Widerstand, oder die Verlängerung von Gufseisenstäben, können mit grofser Annäherung durch die Formel : $P = 9754 . d - 2035202 . d^2$ wiedergegeben werden, worin P die Belastung in Kilogrammen bedeutet, welche die Längeneinheit

(1) Phil. Mag. [4] II, 498; Inst. 1852, 103. — (2) Ann. min. [4] XX, 427. — (3) The Britannia and Conway Tubular bridges, by Clarke, London 1850. Report of the commissioners appointed to inquire into the application of iron to the railway structure.

Festigkeit und Elasticität von Metallen.

um den Bruch d ausdehnt. — Für das Gufseisen bestätigte sich in sehr auffallendem Grade die Beobachtung, welche W. Weber und Wertheim gemacht haben, dafs eine Elasticitätsgrenze eigentlich nicht existirt, sondern dafs auch kleine Belastungen, wenn sie lange genug wirken, eine dauernde Verlängerung, also eine dauernde Veränderung im Innern der Masse erzeugen. Ein Stab von 15m,24 Länge nahm bei einer Belastung von 4,46 Kilogr. auf den Quadratmillimeter des Querschnittes noch eine dauernde Verlängerung von 0mm,6 an. Die dauernden, sowie die elastischen Verlängerungen wachsen bei dem Gufseisen in weit stärkerem Verhältnifs, als die Belastung.

Interessant sind die von Couche angeführten und in einem ungewöhnlichen Mafsstabe angestellten Versuche, welche beweisen, dafs eine Gufseisenmasse, welche unter dem Einflufs einer Kraft eine dauernde Formänderung angenommen hat, durch gleich grofse oder kleinere Kräfte später nicht mehr verändert wird.

Die zahlreichen Versuche über rückwirkende Festigkeit des Gufseisens wurden an Cylindern von 19mm Durchmesser und für jede Eisensorte von 19mm und 38mm,1 Höhe angestellt. Im Mittel fand man dieselbe 5,7 mal bedeutender als die absolute Festigkeit. Indessen schwankte diese Verhältnifszahl zwischen 4,75 und 7. — Die Versuche über die elastische und dauernde Zusammendrückung unter verschiedener Belastung mufsten natürlich an längeren Stäben angestellt werden. Man fand, dafs die elastische Verkürzung in stärkerem Verhältnifs zunimmt, als die Belastung. Die dauernden Verkürzungen sind von gleicher Ordnung mit den dauernden Verlängerungen, welche durch Zugkräfte hervorgebracht werden. Sie wachsen übrigens proportional dem Quadrat der Belastung.

Die zahlreichen Versuche über relative Festigkeit stimmten schlecht mit den Werthen, welche aus den Dimensionen der Stäbe nach den gebräuchlichen Formeln sich ergeben; die beobachtete Festigkeit blieb im Allge-

Festigkeit und Elasticität von Metallen.

meinen um so mehr hinter der theoretischen zurück, je breiter, dicker und länger die Stäbe gewählt wurden. Couche bemerkt, daſs die Theorie voraussetze, daſs die sogenannte neutrale Axe bei der Biegung stets durch den Schwerpunkt gehe, während eine Verrückung dieser Axe aus dem Schwerpunkt nach bis jetzt noch ganz unbekannten Gesetzen stattfinde, wenn die Biegung eine gewisse Grenze überschritten habe; namentlich bei dem Guſseisen sei diese Verrückung stark.

Die elastische Biegung guſseiserner Stäbe nimmt nach Hodgkinson in stärkerem Verhältniſs zu, als die Belastung. Die dauernde Biegung p fand derselbe von der Gröſse f der elastischen Biegung in folgender Weise abhängig : $p = 1{,}25 \cdot f^2$, wenn der Meter hierbei als Einheit genommen wird. Dieser empirische Ausdruck sagt, daſs guſseiserne Stäbe, durch Belastung in der Mitte um gleichviel gebogen, eine gleiche dauernde Biegung behalten, welches auch ihre Dimensionen seien.

Die Versuche über die relative Festigkeit guſseiserner Röhren von verschieden geformtem Querschnitt gaben zwar unter sich übereinstimmendere Resultate, als die Versuche mit soliden Stäben, allein die Werthe wichen von den nach den Formeln berechneten bedeutend ab, wie die folgenden Mittelzahlen beweisen, bei welchen die relative Festigkeit für gleichen Querschnitt angegeben ist :

	Nach der Beobachtung	Nach der Theorie
Quadratische Röhre	1	1
Kreisförmige „	1,06	1,28
Rechteckige „	1,07	2,13
Elliptische „	1,54	2,73

Bei jeder Art von Röhren gab die nämliche Belastung ungefähr gleiche elastische Biegung; die Proportionalität derselben hörte bei Zunahme der Belastung bald auf, erhielt sich aber bei der elliptischen Röhre am längsten. Bei gleicher Belastung nahmen die Biegungen in folgender Reihe ab : quadratische, kreisförmige, rechteckige, ellip-

tische Röhre, und zwar in um so stärkerem Verhältnifs, je gröfser die Belastung war, wie folgende Zahlen beweisen:

Festigkeit und Elasticität von Metallen.

	Biegung bei	
	einfacher Belastung	dreifacher Belastung
Quadratische Röhre . .	1	1
Kreisförmige „ . .	0,931	0,824
Rechteckige „ . .	0,769	0,717
Elliptische „ . .	0,696	0,532

Die Theorie giebt an, dafs die Kraft, mit welcher prismatische Stäbe dem Zerbrechen durch einen gegen ihre Mitte geführten *Stofs* widerstehen, ihrem Volum proportional ist. Allein durch Verbindung eines Prisma's mit andern schweren Massen kann seine Widerstandskraft gegen den Stofs vermehrt werden. Zahlreiche Versuche mit Prismen aus Gufseisen bestätigten die theoretische Folgerung. Der Widerstand war der Masse proportional. Es wurde eine gleiche Stofskraft erfordert, um einen quadratischen Stab von 76,2 Millim. Seite, oder einen rechteckigen Stab von 152 auf 38 Millim. Seite zu zerbrechen. Zwei solche rechteckige Stäbe leisteten gleichen Widerstand, der Stofs mochte gegen die schmale oder die breite Seite geführt werden.

Die Biegungen durch den Stofs sind sehr nahe den Stofsgeschwindigkeiten proportional. Ein gufseiserner Stab wurde durch 4000 Stöfse, deren jeder nur ⅓ des Biegungsmaximums bei ruhender Belastung hervorbrachte, nicht merklich verändert, während der Bruch jedesmal durch eine geringere Anzahl von Stöfsen herbeigeführt wurde; wenn die Biegung bis zu ½ jenes Maximums ging.

Zahlreiche Beobachtungen über den Einflufs, welche längs eines Stabes sich bewegende Lasten auf die Biegung und das Zerbrechen des Stabes äufserten, gaben die folgenden allgemeinen Resultate:

Die Biegung durch ein bewegtes Gewicht ist gröfser, als wenn das nämliche Gewicht in der Mitte des Stabes

Festigkeit und Elasticität von Metallen.

aufgesetzt wird. Mit der Geschwindigkeit wächst die Biegung, und ihr gröfster Werth rückt zugleich aus der Mitte nach dem unteren Ende hin. Bei sehr grofsen Geschwindigkeiten ist das zum Zerbrechen nöthige Gewicht nur ein kleiner Bruchtheil der zu der nämlichen Wirkung erforderlichen statischen Last. Das Zerbrechen findet nicht in der Mitte, sondern oft an drei oder vier Punkten gleichzeitig statt.

Couche bemerkt noch, dafs diese Resultate nur auf solche biegsame Stäbe Anwendung finden, wie sie bei den Versuchen gebraucht worden waren; dafs sie aber nicht für starre, unbiegsamere Systeme, wie sie z. B. bei den Brückenbauten vorkommen, gelten können.

Ueber eine verwandte, von Kohn angestellte Untersuchung ist von Burg (1) Mittheilung gemacht worden. Es handelte sich dabei um Ausmittelung des Grundes, aus welchem das zu Maschinentheilen verwendete Schmiedeeisen körnig und krystallinisch wird. Es wurden Eisenstäbe und Spindeln am einen Ende eingeklemmt, am andern sehr häufigen kleinen Erschütterungen und Torsionen ausgesetzt. Kohn glaubt sich überzeugt zu haben, dafs es fast ausschliefslich die Torsionen sind, welche jenen krystallinischen Zustand herbeiführen. Eisenstäbe, welche zwischen 1 und 20 Millionen solcher kleiner Torsionen ausgehalten hatten, wurden in verschiedenen Abständen vom Befestigungspunkt mittelst einer hydraulischen Presse abgedrückt und die Bruchflächen untersucht. Je stärker die Torsion der Fasern gewesen war, desto gröfser zeigten sich die Krystalle, welche sich gebildet hatten.

Von Phillips (2) sind Versuche über Elasticität des gehärteten und unter der Rothglühhitze wieder angelaufenen Gufsstahls angestellt worden. Dehnungen bis zu 0,004 erzeugten selbst, wenn man sie 14 Tage lang anhalten liefs, keine dauernden Verlängerungen. Für Cementstahl lag

(1) Wien. Acad. Ber. VI, 149 (1851, Februar); J. pr. Chem. LIV, 25. — (2) Compt. rend. XXXII, 539; Inst. 1851, 147.

diese Grenze zwischen 0,003 bis 0,004, bei geschweifstem Cementstahl noch tiefer. Der Elasticitätscoëfficient lag nie weit von 20000 Kilogramm auf den Quadratmillimeter.

Festigkeit und Elasticität von Metallen.

Kupffer (1) hat in dem über die Leistungen des physikalischen Centralobservatoriums erstatteten Bericht eine Beschreibung der Apparate gegeben, mit Hülfe deren er Untersuchungen über Torsions- und Biegungselasticität der Metalle (2) angestellt hat und in noch weiterer Ausdehnung auszuführen beabsichtigt. Niemals sind wohl mit so umfassenden Hülfsmitteln ähnliche Bestimmungen vorgenommen worden, und das Studium der von Kupffer getroffenen Anordnungen ist in vielen Beziehungen lehrreich. Wir verschieben indessen die nähere Angabe der Apparate und Methoden, bis eine umfassendere Mittheilung der gewonnenen Resultate stattgefunden hat, unter welchen man namentlich eine genaue Bestimmung der Elasticitätscoëfficienten zu erwarten hat. — Wir führen hier nur noch an, dafs Kupffer, indem er aus der für eine bestimmte Belastung erhaltenen Verlängerung auf die Kraft schlofs, mit welcher die Wärme eine gleiche Verlängerung hervorbringen würde, das Arbeitsäquivalent für 1 Thermometergrad nur um sehr weniges gröfser fand, als Joule, welcher dasselbe auf ganz anderem Wege ausgemittelt hatte. Da Kupffer bei der Rechnung nicht die neuere Wertheim'sche (3), sondern die ältere Poisson'sche Elasticitätsconstante angewendet hat, so hält er die gefundene Uebereinstimmung für ein Argument zu Gunsten der älteren Constanten. Bezüglich der Biegungselasticität fand Kupffer, dafs ein am einen Ende eingeklemmter Stab unter dem Druck des am anderen Ende angehängten Gewichtes nur allmälig, oft erst nach mehreren Tagen die volle Biegung annimmt, dafs er ebenso, von der Belastung befreit, nur

(1) Compte rendu de l'observ. phys. central, année 1850; J. Phys. Ausl. III, 325; Instit. 1852, 29. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 53. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 127.

Festigkeit und Elasticität von Metallen.

allmälig wieder in die erste Lage zurückkehrt. Dies geschieht dagegen sogleich, wenn der Stab nur einen Augenblick gebogen war, vorausgesetzt, dafs das Gewicht eine gewisse Grenze nicht überschreitet. Wenn das eingeklemmte Ende des Stabes horizontal gerichtet ist, so ist die Gröfse der Biegung proportional dem am anderen Ende angehängten Gewichte, multiplicirt mit dem Cosinus der Neigung des freien Endes gegen den Horizont. Erhält man dagegen, durch Neigen des eingeklemmten Endes, das freie Ende horizontal, so ist die Biegung proportional dem Gewichte, multiplicirt mit dem Cosinus des Neigungswinkels des eingeklemmten Endes gegen den Horizont.

Napiersky (1) hat nach einer vorher schon von Kupffer angewendeten und in einem früheren Bericht (2) beschriebenen Methode die Elasticität von Eisen-, Messing- und Silberdrähten aus den Torsionsschwingungen, welche diese Drähte bei einer gegebenen Belastung ausführten, wiederholt bestimmt. Hinsichtlich der Abbildung des Apparates, des Details der Versuche und der mit grofser Sorgfalt ausgeführten Reductionen müssen wir auf die Abhandlung verweisen. Die Versuche scheinen angestellt worden zu sein, um die von Kupffer in seiner früheren Arbeit (3) noch offen gelassene Frage, wie sich die Elasticität mit der Spannung ändere, zu beantworten. Wie die folgenden Resultate zeigen, hat sich eine bestimmte Beantwortung dieser Frage nicht herausgestellt. δ bedeutet die Verlängerung, welche ein Cylinder von 1 Zoll Halbmesser und 1 Zoll Länge (russ. Mafs) erleidet, wenn er mit den beistehenden Gewichten (russ. Pfunde) belastet wird :

(1) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. III, 351. — (2) Jahresber. f. 1849, 53. — (3) Ebendas. 55.

Metall	Belastung	δ	Mittel
Eisendraht	22,3771	0,0000000106259	
	11,2303	106329	105672
	0	104428	
Messingdraht	22,3771	0,0000000232621	
	11,3203	232345	233842
	0	236562	
Silberdraht	22,3771	0,0000000315557	318439
	11,3203	321321	

Berechnet man aus den obigen Mittelzahlen das Gewicht in Kilogrammen, welches die Länge eines Fadens von 1 Quadratmillimeter Querschnitt verdoppeln würde, also den Elasticitätscoëfficienen, so erhält man

Eisen	19120
Messing	8640
Silber	6345

Ueber eine gröfsere Anzahl von Arbeiten Wertheim's über Elasticität, über welche wir in früheren Berichten (1) Mittheilung gemacht haben, ist ein Bericht (2) von Cauchy der franz. Academie erstattet worden.

Festigkeit von Bausteinen.

W. R. Johnson (3) hat Versuche über die Festigkeit und Dauer von Steinen angestellt, welche in der Architectur verwendet werden, und die Resultate seiner Versuche, so wie vieler anderer Physiker und Techniker (4) in seltener Vollständigkeit zusammengestellt.

Zusammendrückbarkeit des Wassers.

Aus den Resultaten einer Arbeit von Grassi (5), welche schon im vorjährigen Bericht (6) besprochen wurde, nun aber in vollständiger Publication vorliegt, leitet Macquorn Rankine (7) folgendes Gesetz ab: Die Zusammendrückbarkeit des Wassers ist umgekehrt proportional der Dichte, multiplicirt mit der Temperatur, diese gemessen vom absoluten Nullpunkt eines vollkommenen Luftthermometers, d. h. von — 274°,6 (8). Die Zusammendrückung

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 84. — (2) Compt. rend. XXXII, 326; Instit. 1851, 99. — (3) Sill. Am. J. [2] XI, 1. — (4) Ebendas. S. 14 u. 15. — (5) Ann. ch. phys. [3] XXXI, 437; J. Phys. Ausl. II, 129. — (6) Jahresber. f. 1850, 85. — (7) Phil. Mag. [4] I, 548; Pogg. Ann. Ergbd. III, 480; J. Phys. Ausl. II, 356; Instit. 1852, 40. — (8) Vgl. diesen Bericht S. 48.

des Wassers würde hiernach demselben Gesetze wie die eines Gases folgen. Rankine stellt die bei verschiedenen Temperaturen von Grassi beobachteten Werthe mit den nach seiner Formel berechneten zusammen. — Einen Bericht über die Arbeiten von Regnault, Wertheim und Grassi über Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten hat Soret (1) gegeben.

Gleichgewicht schwimmender Körper.

Bouniakowsky (2) theilt eine Arbeit mit über die gröfste Anzahl von Gleichgewichtslagen, welche ein in eine Flüssigkeit getauchtes homogenes dreiseitiges Prisma annehmen kann.

Allgemeine Bewegungslehre.

Puiseux (3) theilt einige Untersuchungen über die Bewegung starrer Körper auf horizontaler Ebene, insbesondere bezüglich der Lagen des stabilen und labilen Gleichgewichts mit.

Von J. Bertrand (4) sind Bemerkungen über einige allgemeine Theoreme der Mechanik mitgetheilt worden.

Von S. Haughton erschien früher eine Untersuchung über das Gleichgewicht und die Bewegung starrer und flüssiger Körper (5), und eine Klassificirung der elastischen Körper nebst Untersuchungen über die Verbreitung ebener Wellen in denselben (6), deren wir hier nachträglich erwähnen.

Umdrehungsbewegung.

Donkin (7) hat in einem Aufsatz über die geometrische Theorie der Umdrehungsbewegung einen neuen Beweis füs das von Sylvester (8) sogenannte Rotationsdreieck gegeben.

Richelot (9) hat die Grundgleichungen des Problems der Rotation eines Körpers aus einem neuen Gesichtspunkt abgeleitet, unter ausschliefslicher Berücksichtigung der Fälle, in welchen die Beschaffenheit der wirkenden

(1) Arch. ph. nat. XVI, 290. — (2) Petersb. Acad. Bull. X, 49. — (3) Compt. rend. XXXII, 621. — (4) Compt. rend. XXXII, 709; Instit. 1851, 153. — (5) Transact. of the Royal Irish Acad. III, Part II. — (6) Ebendas. XXII, Part I. — (7) Phil. Mag. [4] I, 187. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1850, 87. — (9) Berl. Acad. Ber. 1851, 188.

Kräfte die Anwendung der Methode der Variation der Constanten zuläfst.

Rollende Bewegung eines Cylinders.

Moseley (1) hat das früher von Euler (2) behandelte Problem über die rollende Bewegung eines ungleichmäfsig gebildeten Cylinders allgemeiner gelöst. Er berechnet die Zeit, in welcher der Cylinder einen gewissen Weg fortrollt, die Zeit, in welcher er in einem gewissen Bogen oscillirt, und den Druck, welchen der Cylinder bei seiner stetigen Fortbewegung auf die horizontale Unterlage ausübt. Endlich wendet der Verfasser seine Resultate auf einige praktische Beispiele an.

Schwingungsbewegung.

Cauchy (3) hat mathematische Entwicklungen über die Schwingungsbewegung starrer Körper gegeben.

Schwingungen von Stäben.

Eine Arbeit Baudrimont's (4) über die Schwingungen von elastischen Streifen und Stäben, welche zum Theil aus homogenen (isophonen), zum Theil aus krystallisirten Körpern und solchen von organischer Textur (heterophonen Körpern) geschnitten waren, liegt nun vollständiger vor, als zur Zeit ihrer Erwähnung im vorigen Berichte (5); die dort gemachten Mittheilungen dürften indessen genügen.

Schwingungen elastischer Körper.

Dafs Wertheim die Einführung einer neuen Constante (6) in die Gleichungen für die Bewegung elastischer Körper — aufser durch seine Versuche über Volumänderung während der Dehnung und Zusammendrückung starrer Körper, über das Verhältnifs der Zusammendrückbarkeit tropfbarflüssiger Körper und der Schallgeschwindigkeit in denselben, sowie über die Torsionskraft und die Drehschwingungen von Stäben — auch durch die bessere Uebereinstimmung der Beobachtung mit der Rechnung bezüglich der Tonschwingungen kreisförmiger elastischer Platten zu stützen suchte, ist bereits in einem früheren Berichte (7)

(1) Phil. Trans. f. 1851, Part II, 549; im Ausz. Phil. Mag. [4] I, 502. — (2) Nova acta Petrop. 1788. — (3) Compt. rend. XXXII, 323. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXXII, 288; J. Phys. Ausl. II, 533. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1850, 83. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 127. — (7) Jahresber. f. 1849, 63.

Schwingungen elastischer Körper.

mitgetheilt worden. Aus der vollständigeren Publication (1) der betreffenden Arbeit ergänzen wir nur noch zwei Punkte.

Der erste betrifft nicht die Schwingungen kreisförmiger Platten und ist nur als eine Einschaltung anzusehen, veranlafst durch Kupffer's (2) früher besprochene Bestimmung der Elasticität von Metalldrähten aus Torsionsschwingungen. Kupffer hat sich noch der älteren, von Poisson gebrauchten Constante bedient, und Wertheim zeigt, dafs die mit seiner Formel hergeleiteten Elasticitätscoëfficienten besser mit den aus den Dehnungsversuchen gefundenen Werthen stimmen. Es folgt hier die Uebersicht der betreffenden Zahlen :

Substanzen	Elasticitätscoëfficienten aus der Drehung nach der alten Formel	Elasticitätscoëfficienten aus der Drehung nach der neuen Formel	Elasticitätscoëfficienten aus der Dehnung
Eisen Nr. 1.	18571	19809	19500 bis 20000
„ Nr. 2.	17850	19040	18500 „ 19000
Messing	9446	10076	9600 „ 10600
Platin	15924	16986	17000
Silber	7080	7552	7360
Gold	6794	7247	8100 *)

*) Chemisch reines Gold.

Bezüglich der Schwingungen kreisförmiger Platten geben wir nur die übersichtliche Zusammenstellung der Endresultate. Wenn 2 l der Durchmesser, 2 ε die Dicke, p das Gewicht einer kreisförmigen elastischen Platte ist, n_1 die Schwingungszahl des Grundtones, welchen sie giebt, wenn ihr Rand frei ist und sie mittelst eines durch die Mitte gezogenen Stranges von Pferdehaaren zum Tönen gebracht wird, so folgt der Elasticitätscoëfficient q

$$\text{nach Wertheim's Formel : } q = \frac{16}{3} \cdot \frac{\pi\, p\, l^2 n^2_1}{(9{,}0761)^2 \cdot g \cdot \varepsilon^3}$$

$$\text{nach Poisson's Formel : } q = \frac{45}{8} \cdot \frac{\pi\, p\, l^2 n^2_1}{(8{,}8897)^2\, g \cdot \varepsilon^3}.$$

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXI, 5. — (2) Jahresber. f. 1849, 53. Vgl. auch diesen Bericht, S. 77.

Schwingungen elastischer Körper.

Sind ferner n_2 und n_3 die Schwingungszahlen der Töne, welche die Platte giebt, wenn, anstatt einer, zwei und drei kreisförmige Knotenlinien auf derselben auftreten, so gaben die Versuche mit einer Platte von Eisen, mit drei Platten von Messing und mit drei Platten von Glas Folgendes :

	Elasticitätscoëfficient nach dem Fundamentalton		Elasticitätscoëfficient aus d. Verläng.	$\frac{n_2}{n_1}$	$\frac{n_3}{n_1}$
	neue Formel	alte Formel			
neue Formel	—	—	—	4,2437	9,6160
alte Formel	—	—	—	4,3151	9,7956
Platte von Eisen	18201	20010	18500	4,2316	—
„ „ Messing Nr. 1	10960	12050		4,0598	9,1935
„ „ „ Nr. 2	12711	13974	9882	3,9846	9,0087
„ „ „ Nr. 3	9864	10844		4,2544	—
Platte von Glas Nr. 1	6729	7398		4,1117	9,5173
„ „ „ Nr. 2	6192	6807	6650	4,2843	—
„ „ „ Nr. 3	6639	7299		4,2612	9,6152

Die neue Formel giebt die Erfahrungsresultate besser wieder. In der früheren Mittheilung (1) sind bereits die Ursachen angegeben, aus welchen Wertheim die noch übrig bleibenden Abweichungen erklärt.

Gleichzeitige Longitudinal- und Transversalwellen.

Von einer andern Arbeit Wertheim's (2), worin er das gleichzeitige Vorhandensein einer Longitudinal- und einer Transversalwelle darzuthun sich bestrebt, ist nun die vollständigere Publication erfolgt. Unsere früheren Mittheilungen (3) geben genügende Kenntniſs von dem Hauptinhalt, und wir fügen nur noch zu, daſs Wertheim die bildliche Aufzeichnung der Schwingungsbewegung eines Messingstabes nach Duhamel's Methode giebt, welche das gleichzeitige Auftreten zweier Schwingungszustände dem Auge vorführt.

Principien der Hydrodynamik.

Challis (4) hat, um die Nothwendigkeit der von ihm neuaufgestellten Grundgleichung der Hydrodynamik (5) um so einleuchtender zu machen, eine vollständige Entwicke-

(1) Jahresber. f. 1849, 63. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXI, 19; J. Phys. Ausl. I, 257. — (3) Jahresber. f. 1849, 70. — (4) Phil. Mag. [4] I, 26 u. 231. — (5) Jahresber. f. 1849, 64.

Principien der Hydrodynamik.

lung seiner Auffassungsweise der Hydrodynamik gegeben. Er stellt den Druck flüssiger Theilchen gegeneinander und gegen einschliefsende Wände, sowie die leichte Trennbarkeit der Theilchen als charakteristische Eigenschaften der Flüssigkeiten an die Spitze; er beweist die Gleichmäfsigkeit des Drucks nach allen Seiten in der ruhenden und bewegten Flüssigkeit und leitet die bekannten Grundgleichungen des Gleichgewichts und der Bewegung von Flüssigkeiten ab. Alsdann stellt er noch zwei Sätze auf : 1) dafs die bewegte flüssige Masse überall ihren continuirlichen Zusammenhang behaupte, und 2) dafs die Richtungen der Bewegung aller Theilchen einer bewegten Flüssigkeit jederzeit mit den Normalen auf eine continuirlich gekrümmte Fläche zusammenfallen. Aus diesen Sätzen entwickelt Challis seine Continuitätsgleichung. Alsdann geht er zur Behandlung einzelner Fälle der Bewegung von Flüssigkeiten über und zeigt, wie man, von den alten Grundgleichungen allein ausgehend, nothwendig auf Widersprüche gerathe, welche aber unter Anwendung der Continuitätsgleichung sich lösen. — Eine Discussion, welche sich zwischen Challis (1) und Stokes (2) über die Nothwendigkeit der neuen Gleichung entsponnen hat, führte ebensowenig zu gegenseitiger Verständigung, wie vorausgegangene Erörterungen (3) über den nämlichen Gegenstand.

Von Saint-Venant (4) ist eine gelehrte Untersuchung über die Bewegung des Wassers erschienen.

Bewegung starrer Körper in Flüssigkeiten.

Stokes (5) hat den Widerstand, welchen eine Flüssigkeit einem bewegten Körper darbietet, mathematisch zu bestimmen gesucht. Er bemerkt, dafs der Factor, mit welchem man die Correction wegen der Gewichtsverminderung multipliciren müsse, um den ganzen Einflufs der Flüssigkeit zu erhalten, von Bailey mittelst Pendelversuchen in der *Luft*

(1) Phil. Mag. [4] I, 240. 477. — (2) Phil. Mag. [4] I, 157. 393; II, 60. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 54; Jahresber. f. 1849, 71. — (4) Ann. min. [4] XX, 183. 233. — (5) Phil. Mag. [4] I, 337.

Bewegung starrer Körper in Flüssigkeiten.

$= 1{,}864$ für Kugeln von weniger als 1,5 Zoll Durchmesser, und $= 1{,}748$ für Kugeln von etwa 2 Zoll Durchmesser gefunden worden sei, während die Theorie, wie sie zuerst von Poisson gegeben worden, diesen Factor $= 1{,}5$ bestimmt habe. — Stokes kommt, indem er das Quadrat der Geschwindigkeit, die Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeit und die Einwirkung äufserer Kräfte vernachlässigt, zunächst zu der Gleichung:

$$\frac{1}{\varrho} \cdot \frac{dp}{dx} = \mu' \left(\frac{d^2u}{dx^2} + \frac{d^2u}{dy^2} + \frac{d^2u}{dz^2} \right) - \frac{du}{dt}$$

wozu noch ihre symmetrischen in Beziehung auf die beiden andern Axen gehören, und worin ϱ die Dichte, p den mittleren Normaldruck auf irgend drei zueinander rechtwinkelig durch ein Theilchen, dessen Coordinaten x, y, z, gelegte Ebenen, u die Geschwindigkeit in der Richtung der x, t die Zeit, und μ' einen von der Natur der Flüssigkeit abhängigen Coëfficienten bedeutet, welchen Stokes den Coëfficienten der innern Reibung zu nennen vorschlägt. Die Lösung des Problems ist Stokes für zwei Fälle, für die Kugel und einen ins Unendliche sich erstreckenden Cylinder, gelungen. Wenn ξ die Abscisse des Kugelmittelpunktes im Sinne der Bewegung, a den Kugelhalbmesser, τ die Schwingungszeit, M die Masse der verdrängten Flüssigkeit und $-$ F endlich den ganzen Widerstand bezeichnet, welchen die als Pendel schwingende Kugel von Seiten der Flüssigkeit erfährt, so ist nach Stokes: $-F = kM \frac{d^2\xi}{dt^2} + k' \frac{\pi}{\tau} M \frac{d\xi}{dt}$, worin $k = \frac{1}{2} + \frac{9}{4} \left(\frac{\mu'\tau}{2a^2\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$; $k' = \frac{9}{4} \left(\frac{\mu'\tau}{2a^2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} + 9 \frac{\mu'\tau}{2a^2\pi}$. Die Wirkung der Flüssigkeit auf die Schwingungsdauer hängt von dem Gliede ab, welches k enthält; die auf den Schwingungsbogen von dem Gliede, welches k' enthält. Der Ausdruck für den Cylinder hat ganz die nämliche Form, aber k und k' sind transcendente Functionen von $\frac{\sqrt{\mu'\tau}}{a}$, für welche der Verfasser Tafeln berechnet hat.

Bewegung starrer Körper in Flüssigkeiten.

Ist μ' aus einem Versuch für irgend eine Flüssigkeit gefunden, so kann man alsdann den Widerstand gegen beliebige Pendel von der obigen Form berechnen, und die Resultate stimmen sehr genau mit der Beobachtung. Für Wasser hat Stokes den Reibungscoëfficienten aus Versuchen von Coulomb über Abnahme der Schwingungen einer Platte in ihrer eigenen Ebene, welche durch Torsionskraft hervorgerufen wurden, abgeleitet und ihn dann in obige Gleichungen eingesetzt. Er fand die Resultate mit denjenigen von Bessel's Versuchen mit einem in Wasser schwingenden Pendel sehr nahe übereinstimmend. Indem der Verfasser seine Theorie auf eine im widerstehenden Mittel gleichförmig sich bewegende Kugel anwandte, fand er den Widerstand nicht der Oberfläche, sondern dem Halbmesser der Kugel proportional, so dafs der Quotient dieses Widerstandes durch die Masse mit dem Halbmesser offenbar in sehr raschem Verhältnisse abnehmen mufs. Stokes schliefst daraus, dafs die Endgeschwindigkeiten kleiner Wasserkugeln, welche in der Luft herabfallen, vorzugsweise von jenem Widerstande abhängig sei. Mit Zugrundelegung des aus Bailey's Versuchen entnommenen Coëfficienten findet Stokes jene Endgeschwindigkeit für so kleine Tröpfchen, wie sie in den Wolken vorhanden sind, so aufserordentlich klein, dafs das Erhalten grofser Wassermassen in der Atmosphäre dadurch alles Räthselhafte verliert.

Auch auf den Einflufs der Flüssigkeitsreibung auf die allmälige Beruhigung von Wellenbewegung hat Stokes seine Theorie angewendet und gefunden, dafs derselbe unbedeutend ist bei grofsen Meereswellen, dagegen sehr erheblich bei den kleinen Wellen, welche Luftstöfse auf kleinen Wasserflächen erregen.

Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Wasserwellen.

Wie früher für die positive Fortpflanzungswelle (1), so hat Robertson (2) nun auch für die negative Welle,

(1) Jahresber. f. 1850, 92. — (2) Phil. Mag. [4] I, 192.

welche entsteht, wenn man plötzlich an irgend einer Stelle einer Flüssigkeitsoberfläche eine gewisse Menge Flüssigkeit wegnimmt, die von ihm für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit entwickelte Formel mit der Beobachtung verglichen.

Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Wasserwellen.

Die Formel ist : $v = \sqrt{\frac{a-k}{a}(a-2k)g}$, worin a die Tiefe der schwingenden Flüssigkeit, 2 k die Tiefe der Welle und g die Beschleunigung der Schwere bedeutet; sie stimmt mit den von Robertson mitgetheilten Beobachtungen ziemlich gut, giebt jedoch die Geschwindigkeit fast constant etwas zu grofs. Die vereinigte Formel für die positive und negative Welle heifst nunmehr

$$v = \sqrt{\frac{a \pm k}{a}(a \pm 2k)g}.$$

Findley (1) hat Erfahrungen über die Höhe, die Geschwindigkeit und die Kraft von Meereswellen zusammengestellt. Er sagt unter Anderm, dafs Wellen von 300 bis 400 englische Fufs Länge (von einem Wellengipfel bis zum nächsten gerechnet) mit einer Geschwindigkeit von 20 bis 27,5 englischen Meilen in der Stunde fortgehen, einerlei, ob die Wellen 5 oder 54 Fufs hoch seien. Dieses Resultat stimmt mit den von den Gebrüdern Weber in ihrer Wellenlehre niedergelegten Erfahrungen nicht überein.

E. H. Weber (2) hat beobachtet, dafs der Puls an der Arteria maxillaris externa an der unteren Kinnlade etwa $\frac{1}{7}$ bis $\frac{1}{8}$ Secunden früher gefühlt wird, als an der Arterie des Fufsrückens. Er denkt sich den Pulsschlag veranlafst durch eine Blutwelle, welche von der linken Herzkammer in die Arterien tretend dieselbe anschwellen macht und durch Wiederzusammenziehen der ausgedehnten elastischen Wände nach den Capillaren fortgeflanzt wird, da die Herzklappe ihr Zurücktreten nach dem Herzen hin hindert.

Wellenbewegung in elastischen Röhren.

(1) Edinb. Phil. J. LI, 191 aus dem American Annual of scientific discovery 1851, 160. — (2) Berichte der Gesellschaft der Wissensch. zu Leipzig, 1850, Heft III, 164.

Wellenbewegung in elastischen Röhren.

Aufser dieser Wellenbewegung, bemerkt Weber, sei noch eine strömende Bewegung des Blutes vorhanden, dadurch veranlafst, dafs auf Seiten des Arteriensystems ein etwa 10 mal gröfserer Druck herrsche, als auf Seiten des Venensystems. — Um die Geschwindigkeit der Wellenfortpflanzung in elastischen Röhren auf experimentellem Wege zu bestimmen, bediente sich Weber einer Röhre aus vulcanisirtem Caoutchouc, von $27^{mm},5$ innerem und $35^{mm},5$ äufserem Durchmesser und $9^{m},620$ Länge. Dieselbe war in zwei verschiedenen Versuchsreihen das eine Mal unter einem Wasserdruck von 8^{mm}, das andere Mal unter dem 437 mal gröfseren Druck von $3^{m},5$ Meter mit Wasser gefüllt. Im letzteren Falle war der äufsere Durchmesser auf 41^{mm}, die Länge auf $9^{m},860$ vergröfsert. Am einen Ende wurden durch Aufdrücken mit einem Stäbchen oder durch plötzliches Wegnehmen des vorher aufgedrückten Stäbchens positive oder negative Wellen erregt, und zwar jedesmal im Momente des Schlags eines Chronometers. Th. Weber beobachtete den Zeitpunkt der Ankunft der Welle am andern Ende, nach einmaligem, dreimaligem und fünfmaligem Durchlaufen der ganzen Röhrenlänge. Die folgenden Zahlen enthalten die Mittel aus einer gröfseren Anzahl von Versuchen:

Druck	Länge der Röhre	Zeit, in welcher die Röhrenlänge durchlaufen wurde		
		Positive Welle	Negative Welle	Unterschied
8^{mm}	9620^{mm}	0,752 Sec.	0,892 Sec.	0,140 Sec.
3500^{mm}	9680^{mm}	0,864 Sec.	0,888 Sec.	0,024 Sec.

Man sieht, dafs der Druck auf die Geschwindigkeit der Wellen fast von gar keinem Einflufs ist, und dafs auch positive und negative (Erschlaffungs-) Wellen sich beinahe mit gleicher Geschwindigkeit fortpflanzen. Ob die Wellen mit gröfserer oder geringerer Kraft erregt wurden, war auf ihre Geschwindigkeit von keinem Einflufs. Auch verloren die Wellen nichts an ihrer Geschwindigkeit, wenn sie bereits einen längeren Weg zurückgelegt und durch Reibung an lebendiger Kraft verloren hatten. Uebrigens

Wellenbewegung in elastischen Röhren.

verschwand die Wellenbewegung bei starker Spannung der Röhre schneller, als bei schwacher Spannung.

Weber bemerkt, dafs er keine Versuche über die Geschwindigkeit der Wellenfortpflanzung in verschieden weiten Röhren angestellt habe, dafs aber die Theorie in den weiteren Röhren eine gröfsere Geschwindigkeit ergebe. Nach den obigen Bestimmungen betrug der Weg der Welle in einer Secunde $11^m,472$, während W. Weber theoretisch einen Weg von $10^m,150$ ableitete (1).

Die Versuche über Wellenfortpflanzung in einem mit Wasser erfüllten Dünndarme gaben abweichende Resultate. Die Erweiterung der Röhre geschieht hier zunächst nicht durch eine elastische Anspannung, sondern durch eine Entfaltung und Geradelegung der Fasern. Weber glaubt, dafs man die Erscheinungen in diesem Falle nicht ohne Weiteres auf den Pulsschlag anwenden dürfe, da die Arterienwandungen ganz abweichend gebildet seien. Die Wellen schreiten weit langsamer fort, als in der Caoutchoucröhre bei gleichem Wasserdruck, die Geschwindigkeit wächst mit zunehmendem Drucke sowohl für die positiven als für die negativen Wellen; es stand die Geschwindigkeit der ersteren zu derjenigen der letzteren immer nahe im Verhältnifs von 11 : 7. Die Geschwindigkeit der Wellen im Darme zeigte sich ferner um so gröfser, je gröfser die lebendige Kraft der Wellenerregung war; sie nahm mit dem Fortschreiten der Welle allmälig ab und die Welle wurde gleichzeitig beträchtlich länger.

Wir bedauern, auf die Untersuchung Weber's bezüglich der in einer elastischen Röhre in einem Kreislaufe fortgehenden Wellenbewegung nicht näher eingehen zu können, da der schöne Apparat, welchen der genannte

(1) E. H. Weber verspricht im Beginne seiner Abhandlung, die Theorie seines Bruders W. Weber in einer Anmerkung mitzutheilen, unterläfst diefs aber und weist in dieser Beziehung auf eine Arbeit von Thomas Young : on the function of the heart and arteries, Phil. Trans. 1809, Part I, 12—16.

Wellenbewegung in elastischen Röhren.

Forscher construirte, um den Kreislauf des Blutes im menschlichen Körper nachzuahmen, sich ohne Zeichnung nicht in der erforderlichen Kürze beschreiben läfst. Nachdem er den Gang der Wellen im freien Umlauf untersucht, brachte Weber in der Mitte der Röhre ein Stück Badeschwamm an, welches dem Fortgang der Welle ähnlich wie das Capillarsystem hemmend in den Weg trat, so dafs der Druck auf der einen Seite beträchtlich über den auf der andern Seite in's Uebergewicht kam, ehe wieder ein stabiler Zustand eintreten konnte.

Aus Weber's früheren Versuchen über Pulsbewegung geht hervor, dafs die Pulswelle in einer Secunde einen Weg von 9240^{mm} zurücklegt; ihre Geschwindigkeit ist daher von derjenigen in der oben beschriebenen Caoutchoucröhre (11250^{mm}) nicht sehr verschieden. Wenn man nun annimmt, dafs die Zusammenziehung des Ventrikels, welche die Pulswelle erzeugt, $\frac{1}{3}$ Secunde dauert, so geht hieraus hervor, dafs nicht eine einzige Pulswelle Platz hat in der Strecke vom Anfang der Aorta bis zur Arterie der grofsen Fufszehe, und dafs der Anfang schon durch vielfache Reflexionen und durch Reibung in den kleineren Arterien und Haargefäfsen unwahrnehmbar geworden, ehe das Ende der Welle am Anfange der Aorta entstanden ist.

In einer letzten Abtheilung seiner Arbeit bemerkt Weber, dafs er nicht mit Volkmann (1) annehmen könne, dafs Flüssigkeiten schon in kurzen und sehr weiten Röhren einen beträchtlichen Reibungswiderstand erfahren, und dafs auch die Resultate der Untersuchung Young's (2) und Poiseuille's (3) über den nämlichen Gegenstand widersprechen, da diese Forscher gefunden haben, dafs nur ein äufserst geringer Theil des Widerstandes, welchen

(1) Die Hämadynamik nach Versuchen, Leipzig 1850. Vgl. auch Jahresber. f. 1850, 90. — (2) Th. Young, hydraulic investigations on the motion of the blood, Philos. Trans. 1808, Part II, 164; on the functions of the heart and arteries, Philos. Trans. 1809, Part I, 1. — (3) Poiseuille, recherches sur la force du coeur aortique, Paris 1828, p. 32 bis 36.

das circulirende Blut erfahre, in den weiteren Gefäfsen entstehe, und dieser vielmehr fast ganz auf Rechnung der Capillaren zu setzen sei. Weber erläutert seine Ansicht über die Ursache, warum bei Volkmann's Versuchen am Hämadynamometer in den kleineren Arterien ein geringerer Druck beobachtet worden sei, als in den gröfseren.

Wellenbewegung in elastischen Röhren.

E. W. Blake hat eine eigene Theorie des Ausflusses elastischer Flüssigkeiten durch enge Oeffnungen aufgestellt, deren schon in einem früheren Berichte (1) erwähnt worden ist. Er stellt nun nochmals (2) die characteristischen Unterschiede seiner neueren und der älteren Theorie zusammen und beschreibt eine Versuchsmethode, welche ihm eine Bestätigung seiner theoretischen Ansichten gegeben hat. Er liefs in ein Gefäfs, in welchem die Luft bis auf etwa 4 Zoll Quecksilberdruck verdünnt war, die atmosphärische Luft durch ein Bleirohr einströmen. In diesem war durch zwei dünne Scheidewände, welche mit Oeffnungen von nur $\frac{1}{16}$ Zoll Weite versehen waren, eine Kammer abgetheilt. Sowohl mit dem Behälter als mit dieser Kammer standen Quecksilbermanometer in Verbindung. Das characteristische Resultat von Blake's Versuchen besteht nun darin, dafs, so lange die Dichte der Luft im Behälter von 0 bis $\frac{1}{2}$ B zunahm, wo B den Barometerstand bedeutet, die Dichte der Luft in der Kammer *constant* = $\frac{3}{4}$ B blieb, und dann erst allmälig auf die atmosphärische Dichte anstieg; ganz in Uebereinstimmung mit Blake's Theorie, während die alte Theorie ein stetiges Anwachsen der Dichte durch alle Stadien des Versuchs verlangt.

Bewegung gasförmiger Körper.

Von H. Hennessy (3) sind interessante mathematische Entwickelungen über die Gestalt der Erde gegeben worden. Der Verfasser geht von der Voraussetzung aus, dafs die Erde anfangs flüssig gewesen und durch Abkühlung sich mit einer starren Schale umkleidet habe. Er untersucht

Physik der Erde. Gestalt der Erde.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 146. — (2) Sill. Am. J. [2] XII, 186; Instit. 1852, 79. — (3) Phil. Trans. f. 1851, Part II, 495 u. 511.

Gestalt der Erde.

den Druck, welchen diese Rinde und die innere flüssige Masse an ihrer Berührungsfläche auf einander ausüben, die Gesetze der Anziehung des Erdkörpers auf seine einzelnen Theile, sowie die hierdurch bedingte Dichte und Gestalt der einzelnen Schichten, behandelt die Frage, ob die Erde einen starren inneren Kern habe, ferner welches die Richtung der Spaltungen der Erdrinde sein mufsten, zufolge den an der inneren Fläche herrschenden Druckkräften; er sucht die den wenigsten Störungen ausgesetzte Zone der Erde zu bestimmen, handelt über die Stabilität der Rotationsaxe der Erde, die Dicke der starren Schichte, die Gröfse der Ellipticität, die Richtung der Haupterhebungslinien auf der Erde, die Menge der elastischen Flüssigkeiten, welche in verschiedenen geologischen Epochen durch die Erdrinde ausgetreten sind, und die Abhängigkeit der Vertheilung der Gewässer auf der Erde von der Dicke der starren Rinde.

Dichte der Erde.

Reich (1) hat bei neueren Bestimmungen der mittleren Dichte der Erde mit der Drehwage dieselbe zu 5,58 gefunden; die Einzelnheiten der Untersuchung sind uns noch nicht bekannt geworden.

Beweis für die Umdrehung der Erde.

Nicht leicht hat ein physikalischer Versuch in so kurzer Zeit eine so allseitige Aufmerksamkeit bei den Gelehrten und dem gröfseren Publicum erregt, als derjenige, welcher am 3. Februar 1851 von Foucault (2) der französischen Academie mitgetheilt wurde und wonach man in der stetigen und gleichmäfsigen Aenderung des Winkels, welchen die verticale Schwingungsebene eines Fadenpendels mit irgend einer durch seine Ruhelage festgelegten Verticalebene bildet, den unmittelbaren Effect der Umdrehung der Erde vor Augen führen kann.

(1) Berichte d. Gesellsch. d. Wissensch. zu Leipzig, 1851, Hft. I, 28; Pogg. Ann. LXXXV, 189. — (2) Compt. rend. XXXII, 135; Instit. 1851, 43 u. 49; Arch. ph. nat. XVI, 204; J. Phys. Ausl. I, 326; Pogg. Ann. XXXII, 458; Phil. Mag. [4] I, 561. 575; Sill. Am. J. [2] XII, 112. 200; Edinb. Phil. J. LI, 176. Eine, wie es scheint nicht sehr zweckmäfsige, Abänderung des Versuchs gab Cox (Athenaeum, 10. Mai 1851, 504; J. Phys. Ausl. II, 258).

Beweis für die Umdrehung der Erde.

Es ist zwar richtig, dafs die Passatströmungen, sowie das Dove'sche Winddrehungsgesetz, dafs endlich die östliche und die kleinere südliche Abweichung von dem Lothe, welche die Fallversuche von Benzenberg und Reich ergeben haben, auch als Beweise für die Rotation der Erde gelten können (1). Da hier indessen die Wirkung der Schwungkraft noch als Mittelglied eintritt, so ist der Beweis nicht so direct, als bei dem Foucault'schen Versuch, und zudem hat letzteres Phänomen den Vorzug, dafs es sich jederzeit und mit Leichtigkeit herstellen läfst.

Eine Einsicht in das Wesen des Versuchs gewinnt man am leichtesten, wenn man sich zunächst gerade über einem Pole der Erde ein Fadenpendel aufgehängt und in Schwingung versetzt denkt. Wenn man auf einem unter dem Pendel angebrachten horizontalen Theilkreis den Durchmesser bemerkt, nach welchem die Schwingungen des Pendels im Beginne der Bewegung gerichtet sind, so wird die Schwingungsrichtung nach 4 Minuten um 1°, nach 8 Minuten um 2°, u. s. f. nach jeden weiteren 4 Minuten um 1° mehr von jenem Durchmesser abweichen. Der Theilkreis wird von der rotirenden Erde mit herumgeführt, die Schwingungsebene des Pendels behauptet ihre Lage unverändert. Der Aufhängepunkt des Fadens erhält in diesem Falle allerdings eine Drehung um sich selbst, und diese theilt sich vermöge der Torsion des Fadens dem Pendelgewichte mit; aber auf die Richtung der Kräfte, welche es in seiner krummen Bahn schwingen machen und deren Resultante man im Schwerpunkte wirkend annehmen kann, hat jene Drehung nicht den geringsten Einflufs. Man kann sich zwar nach dem Pole nicht begeben, allein die eben ausgesprochene Wahrheit wird anschaulich, wenn man ein Fadenpendel senkrecht über der Drehaxe der Scheibe einer Schwungmaschine aufhängt und diese, während das Pendel schwingt, in Umdrehung versetzt. Die Schwingungsebene

(1) Vgl. Pogg. Ann. LXXXIII, 302.

Beweis für die Umdrehung der Erde.

behält ihre Orientirung bei. Noch einfacher ist der Versuch, wenn man den Faden eines schwingenden Pendels zwischen den Fingern dreht.

Denken wir uns nun ein Fadenpendel über einem Punkte des Aequators aufgehängt, so wird seine Schwingungsebene einen horizontalen Theilkreis stets nach dem nämlichen Durchmesser schneiden. In diesem Falle ändert zwar der Aufhängepunkt seinen Ort, indem er einen Kreis um die Erdaxe beschreibt, allein die Verticale, welche die Ruhelage des Pendels angiebt, und die anfängliche Schwingungsebene nehmen gleichmäfsig an dieser Rotation Theil und es ist keine Kraft ersichtlich, welche das Pendel aus seiner anfänglichen Schwingungsebene nach der einen oder andern Seite abzulenken strebte. Wenn man ein Fadenpendel über der Scheibe einer Schwungmaschine excentrisch aufhängt, so dafs der Aufhängepunkt bei der Drehung einen Kreis beschreibt, oder wenn man ein schwingendes Pendel in der Hand umherträgt, so sieht man dasselbe stets in parallelen Ebenen schwingen.

Ein Pendel, welches an einem Punkte zwischen Pol und Aequator, z. B. unter dem 50ten Grad der Breite schwingt, zeigt eine gleichmäfsige Drehung seiner Schwingungsebene gegen einen auf dem horizontalen Theilkreis gezogenen Durchmesser; diese Drehung ist in dem Verhältnifs langsamer, gegen die eines über dem Pole aufgehängten Pendels, als der Sinus der Breite kleiner ist, als 1. Dieses Gesetz ist bereits von Foucault in seiner ersten Mittheilung ausgesprochen worden; Beobachtungen an verschiedenen Punkten der Erde haben es bestätigt, so z. B. die folgenden, welche an Stationen angestellt worden sind, die sich vom Aequator bis zu beinahe 60° nördlicher Breite erstrecken.

Beweis für die Umdrehung der Erde.

Beobachter	Ort	Geograph. Breite	Stündliche Bewegung der Schwingungsebene beobachtet	berechnet
Gerard (1)	Aberdeen	57° 9′	12°,7	12°,6
Phillips (2)	York	53° 58′	12°,53	12°,163
Galbraith u. Haughton (3)	Dublin	53° 23′	11°,9	12°,073
Bunt (4)	Bristol	51° 27′	11°,77	11°,763
Dufour (5)	Genf	46° 12′	11°,18	10°,856
Secchi (6)	Rom	41° 54′	9°,9	10°,02
Lyman (7)	Providence	41° 49′	9°,96	10°,02
Von demselben mitgeth.	New-Haven	41° 18′	9°,97	9°,93
Von demselben mitgeth.	New-York	40° 44′	9°,73	9°,81
Lamprey und Shaw (8)	Ceylon	6° 56′	1°,87	1°,81
d'Oliveira (9)	Rio Janeiro	—22° 54°	5°,17	5°,83

(1) Phil. Mag. [4] II, 422. — (2) Phil. Mag. [4] II, 150. — (3) Phil. Mag. [4] II, 134. — (4) Phil. Mag. [4] I, 552 (J. Phys. Ausl. II, 380); II, 37. 81. 158. 424. — (5) Compt. rend. XXXIII, 13; J. Phys. Ausl. III, 96; Pogg. Ann. LXXXIV, 149. — (6) Instit. 1852, 95. — (7) Sill. Am. J. [2] XII, 398. — (8) Phil. Mag. [4] II, 410; Instit. 1852, 96. — (9) Compt. rend. XXXIII, 582; Instit. 1851, 377; Pogg. Ann. LXXXV, 455.

In Deutschland ist der Foucault'sche Versuch allerwärts angestellt und das Gesetz des Sinus der Breite bestätigt worden, ohne dafs man sich darum zu besonderen Publicationen veranlafst sah.

Mathematische Deductionen, zum Theil mechanischer, zum Theil rein geometrischer Natur, um die Unveränderlichkeit der Schwingungsebene und das Gesetz des Sinus darzuthun, sind gegeben worden von Binet(1), Coombe(2), Young(3), Thacker(4), Tebay(5), Anstice(6), Marignac(7), O'Brien(8), Lyman(9), Clausen(10) und Braschmann(11). Es scheint indessen in der That, als ob mit Berücksichtigung der vorher beschriebenen Fälle eine geometrische Betrachtung zum Verständnifs des Phänomens ausreichend sei. Wenn ein Pendel z. B. unter dem 50ten Breitegrad schwingt, so kann man die Bewegung, welche der unter dem Pendel aufgestellte horizontale Theil-

(1) Compt. rend. XXXII, 157. 197; Instit. 1851, 57. — (2) Phil. Mag. [4] I, 554. — (3) Mechanic's Magaz. 1851, 3. u. 10. Mai. — (4) Phil. Mag. [4] II, 275. — (5) Phil. Mag. [4] II, 376. — (6) Phil. Mag. [4] II, 379. — (7) Arch. ph. nat. XVII, 116. — (8) Phil. Mag. [4] II, 125. — (9) Sill. Am. J. [2] XII, 410. — (10) Petersb. Acad. Bull. X, 17. — (11) Petersb. Acad. Bull. X, 81.

Beweis für die Umdrehung der Erde.

kreis in jedem Augenblick erfährt, indem er mit der Erde rotirt, in zwei drehende Bewegungen zerlegen. Die eine erfolgt um die Meridianrichtung als Axe; sie hat keine Aenderung in der Lage der Schwingungsebene des Pendels gegen die Durchmesser des Theilkreises zur Folge, so wenig wie diefs bei dem über einem Punkt des Aequators schwingenden Pendel der Fall ist. Die andere Bewegung erfolgt um die Verticallinie des Ortes. Denkt man sich am Beobachtungsorte eine Tangente an den Meridian gelegt, so schneidet diese die Erdaxe in einem Punkt S jenseits des Poles. Während einer vollen Umdrehung der Erde beschreibt diese Tangente eine Kegelfläche, deren Grundfläche mit dem Parallel zusammenfällt, welcher von dem Berührungspunkt der Tangente umschrieben wird. Ein im Meridian gezogener Durchmesser des horizontalen Theilkreises fällt während einer Umdrehung der Erde nach und nach mit allen Seiten des Kegels zusammen. Breitet man daher die krumme Oberfläche des Kegels in eine Ebene aus, so giebt der Winkel der Seitenlinien, welche den Kreissector begrenzen, die Richtungsänderung an, welche ein Durchmesser des Theilkreises während einer Umdrehung der Erde erfährt. Von S aus gesehen rotirt dieser Durchmesser gleichmäfsig von West nach Ost, und ebenso würde ein Beobachter, welcher unabhängig von der Umdrehung der Erde über dem Mittelpunkt des Theilkreises stehend nach S hinblickte, diesen Punkt nach Ost hin sich bewegen sehen. Die Richtung des schwingenden Pendels ersetzt eine solche unveränderliche Gesichtslinie, da die Torsion des Fadens, welche allerdings bei dieser Rotation eintritt, wie oben erörtert wurde, auf jene Schwingungsrichtung ohne Einflufs ist. Die Gröfse des Winkels, um welchen die Schwingungsebene des Pendels sich während einer Umdrehung der Erde gegen einen Durchmesser des Theilkreises dreht, ist durch den Quotienten aus dem Umfang des Parallels, dividirt durch die Seite des Kegels, dessen Spitze in S liegt, gegeben. Der Umfang des Pa-

rallels ist dem Cosinus, die Kegelseite der Cotangente der Breite λ des Beobachtungsortes proportional. Es ist aber $\frac{\cos \lambda}{\cot \lambda} = \sin \lambda$, und es verhält sich daher die Abweichung der Schwingungsebene von der anfänglichen Richtung an verschiedenen Orten, wie der Sinus der Breite. Da jeder Durchmesser des Theilkreises sich in gleichem Sinne dreht, so beobachtet man die nämliche Abweichung, ob man das Pendel anfänglich im Meridian oder in der Richtung des ersten Verticals, oder in irgend einer dazwischen liegenden Verticalebene schwingen läfst. Dufour, Wartmann und Marignac (1), ferner Morren (2) wollen zwar in Richtung des Meridians eine stärkere Abweichung, als in Richtung der Perpendikuläre, Oliveira (3) will mittlere Schwingungsrichtungen, in welchen das Pendel beharren soll, gefunden haben, allein diese Beobachtungen dürften doch wohl in unbeachtet gebliebenen Störungen ihre Erklärung finden (4).

Beweis für die Umdrehung der Erde.

Das Pendel, mit welchem man den Foucault'schen Versuch wiederholen will, darf weder zu kurz, noch zu leicht sein, wenn durch die zufälligen Störungen, welche ganz zu vermeiden bis jetzt noch keinem Beobachter gelungen ist, der Effect der Erdrotation nicht gänzlich verdeckt werden, und wenn die Widerstände die Bewegung des Pendels nicht allzu rasch aufheben sollen. Unter 30 Fufs wird man nicht herabgehen dürfen; das Pendel im Pantheon in Paris war 220, das am Bunkerhill-Monument in Nordamerika 210 Fufs lang. Ein Bleigewicht zwischen 20 und 60 Pfund Schwere wird an einem Bündel Seidefäden oder an einem Stahldrahte aufgehängt. Da die Metalldrähte bei öfterem Gebrauche des Pendels leicht brechen, so bedarf es besonderer Vorsicht bei der Aufhängung. Am besten

(1) Compt. rend. XXXIII, 13; Arch. phys. nat. XVII, 131 u. 196; Instit. 1851, 219; Pogg. Ann. LXXXIV, 149; J. Phys. Ausl. III, 96. — (2) Compt. rend. XXXIII, 62; Instit. 1851, 235. — (3) Compt. rend. XXXIII, 582; Instit. 1851, 377; Pogg. Ann. LXXXV, 455. — (4) Vgl. Marignac in Arch. ph. nat. XVII, 200; J. Phys. Ausl. III, 428.

Beweis für die Umdrehung der Erde. wird der Draht zwischen zwei Halbcylindern eingeklemmt, in deren Axe eine Rinne etwas flacher als der Draht und nach unten konisch sich erweiternd angebracht ist. — Man legte anfänglich Werth darauf, die Pendel sehr grofse Schwingungen vollenden zu lassen, weil dann die Abweichung der Schwingungsebene um so deutlicher hervortritt, allein alle Beobachter überzeugten sich, dafs, wenn es auf genauere Bestimmungen ankommt, man sich mit kürzeren Schwingungen begnügen mufs, hauptsächlich weil die Schwingungen nicht leicht genau in einer Ebene herzustellen sind, sondern immer etwas elliptisch ausfallen. Die grofse Axe der Ellipse rotirt dann jedesmal im Sinne der schwingenden Bewegung, und es bedarf keiner starken Ellipticität, damit diese Wirkung diejenige der Erdrotation überwiege. Je weiter die Excursionen des Pendels sind, desto gröfser wird, unter sonst gleichen Umständen, jener störende Effect. Da er bei den Wiederholungen des Foucault'schen Versuchs ein Haupthindernifs abgab, so haben sich mehrere Mathematiker damit beschäftigt, seinen Werth auszumitteln, damit man ihn als Correction in Abzug bringen könne. Galbraith und Haughton (1) fanden, dafs, wenn l die Länge des Pendels, a die grofse, b die kleine Axe der elliptischen Bahn bezeichnen, die Anzahl von Graden, welche die Apsidenlinie in 1 Stunde zurücklegt, ausgedrückt ist durch die Formel :

$$n = \frac{135 \cdot 1800}{\pi} \cdot \frac{ab}{l^2} \sqrt{\frac{g}{l}} \cdot$$

Ganz denselben Ausdruck fanden Airy (2) und Coombe (3). Von Thacker (4) ist die Formel noch auf zwei Glieder weiter berechnet worden. Er findet :

$$n = \frac{135 \cdot 1800}{\pi} \sqrt{\frac{g}{l}} \cdot \frac{ab}{l^2} \left\{ 1 + \frac{9}{32} \frac{a^2 + b^2}{l^2} + \frac{151 (a^4 + b^4) + 58 a^2 b^2}{1024\, l^4} \right\}$$

Für ein Pendel von 40 Meter Länge, welches elliptische Schwingungen vollendete, deren grofse Axe = 1 Me-

(1) Phil. Mag. [4] II, 134. — (2) Phil. Mag. [4] II, 147. — (3) Phil. Mag. [4] II, 303. — (4) Phil. Mag. [4] II, 159. 412.

ter, deren kleine = 1 Centimeter, wäre n ungefähr $\frac{1}{4}$ Grad, das zweite Glied der Formel gäbe nur noch $\frac{1}{6}$ Secunde, wäre also in diesen Bestimmungen schon gänzlich zu vernachlässigen.

Beweis für die Umdrehung der Erde.

Bekannt ist der Kunstgriff, welchen Foucault anwendete, um jede seitliche Bewegung des Pendels beim Beginn der Schwingungen, und damit die Ellipticität derselben möglichst zu vermeiden. Das Pendelgewicht wird so weit aus der Gleichgewichtslage gehoben, als die Excursionen des Pendels werden sollen, und dann mit Bindfaden an einen festen Punkt gebunden. Nachdem die Masse vollkommen zur Ruhe gekommen ist, wird der Bindfaden mit einer Lichtflamme durchgebrannt und das Pendel bewegt sich dann in gerader Richtung nach seiner Ruhelage hin. Schon die Luftströmungen, welche man in keinem Raum ganz verhindern kann, verwandeln die Schwingungen allmälig in elliptische. Indessen haben Marignac (1) und Lyman (2) darauf aufmerksam gemacht, dafs auch abgesehen von allen zufälligen Störungen und als nothwendige Folge der Art des Experimentirens eine, wenn auch geringe Ellipticität der Schwingungen eintrete. Hat man das Pendel in die Meridianebene gehoben und befestigt, so nimmt es vermöge der Rotation der Erde eine Geschwindigkeit an parallel mit derjenigen des unter der Ruhelage befindlichen Mittelpunkts des Theilkreises, aber gröfser oder kleiner als diese, je nachdem das Pendel südlich oder nördlich gehoben wurde. War das Pendel in der Ebene des ersten Verticals gehoben, so hat es eine gleiche Drehungsgeschwindigkeit mit dem Mittelpunkt des Theilkreises, allein die Richtung weicht aus derjenigen des Verticals ab. Lyman theilt eine von Stanley entwickelte Formel (3) mit, welche die kleine Axe b der auf diese Weise entstehenden Ellipse ausdrückt, wenn die Breite λ des Ortes, die

(1) Arch. ph. nat. XVII, 128. — (2) Sill. Am. J. [2] XII, 251, 405. — (3) Sill. Am. J. [2] XII, 406.

Beweis für die Umdrehung der Erde.

Länge a der halben Sehne des Schwingungsbogens und die Zeit t einer Halbschwingung gegeben sind, nämlich: $b = \sin \lambda \cdot \frac{a \cdot t}{216 \cdot 000}$. Für das im Pantheon zu Paris schwingende Pendel von 220 Fufs Länge erhält man bei einer Schwingungsweite von 20 Fufs die kleine Axe der Ellipse etwa zu $\frac{1}{18}$ Zoll. Die Bewegung der Apsiden, welche eine solche Ellipse verursacht, beträgt nur etwa 3″ in einer Stunde.

Von Franchot (1) sind Vorschläge gemacht worden, durch besondere Vorrichtungen dem schwingenden Pendel stets seine verlorene Kraft wieder zu ersetzen, ohne es in seiner Schwingungsrichtung zu stören, damit man längere Zeiträume hindurch die Wirkung der Erdrotation beobachten könne. Bis jetzt ist keine wirkliche Ausführung dieser Vorschläge bekannt geworden.

Es ist oben angeführt worden, wie man mittelst der Schwungmaschine, oder durch Drehung und Fortbewegung des Pendelfadens mit der Hand, die Unabhängigkeit der Schwingungsrichtung von diesen Bewegungen darthun kann. Foucault (2) wurde auf seinen berühmt gewordenen Pendelversuch durch die Beobachtung geführt, dafs ein gleichmäfsig abgedrehter dünner Stahlstab, auf der Drehbank eingespannt, seine Schwingungsebene unabhängig von der Drehung des Wirtels behauptete. Alle diese Mittel gestatten aber nicht, den schwingenden Körper unter die verschiedenen Umstände zu versetzen, in welchen sich die in verschiedenen Breiten schwingenden Pendel befinden. Diefs leistet dagegen ein von Wheatstone (3) angegebener Apparat. Derselbe besteht aus einem vertical, etwa auf die Scheibe der Schwungmaschine aufgestellten, halbkreisförmigen Ringe, an dessen Umfang sich eine

(1) Compt. rend. XXXII, 505. 768; Instit. 1851, 115 u. 164; J. Phys. Ausl. II, 372. — (2) Instit. 1851, 269; J. Phys. Ausl. III, 229. — (3) Phil. Mag. [4] I, 572; Pogg. Ann. LXXXIII, 306; J. Phys. Ausl. II, 358; Instit. 1852, 14.

Beweis für die Umdrehung der Erde.

Klemme verschiebt. Von dem Mittelpunkt des Ringes, welcher in die Axe der horizontalen Scheibe fällt, nach der Klemme ist ein schraubenförmig gewundener Draht ausgespannt, welcher lang genug andauernde Schwingungen giebt, um ihre Richtung während der Drehung der Schwungmaschine beobachten zu können (1). Spannt man den Schraubendraht vertical, so behalten die Schwingungen unverändert ihre Richtung bei, während man die Scheibe dreht; der Apparat repräsentirt dann das über dem Pole aufgehängte Pendel. Läfst man den Draht dann einen Winkel von 60° mit der Drehaxe, also einen Winkel von 30° mit der Horizontalebene bilden, so ist die Aenderung im Azimut der Schwingungsebene immer halb so grofs, als die Drehung der Ringebene. Es entspricht dies dem Pendel in der Breite von 30°, deren Sinus = ½. Giebt man dem Drahte die Neigungen 19°½, 14°½ gegen die Horizontale, so verhalten sich die Drehungen der Schwingungsebene zu derjenigen der Ringebene, wie 1 : 3 oder 1 : 4 u. s. f. — Poggendorff (2) macht in einer Note darauf aufmerksam, dafs die bekannte Bohnenberger'sche Maschine, welche zur Erläuterung der Gesetze der Axendrehung der Erde diene, wohl auch gebraucht werden könne, um diese Axendrehung zu erweisen, wenn man ihr durch ein Uhrwerk eine continuirliche Bewegung ertheile. — Zu gleichem Zwecke ist von Krüger (3) ein Apparat angegeben worden, in welchem ein Electromagnet zwischen zwei festen Magneten rotirt. Seine Drehaxe ist durch zwei Zapfen gegeben, welche in einem Rahmen angebracht sind, der seinerseits um zwei in den festen Magneten eingefügte

(1) Referent sah bei Prof. Eisenlohr in Carlsruhe eine zweckmäfsige Abänderung des Apparates. Derselbe bestand aus einem ganzen Kreisring. Der schraubenförmige Draht war zwischen zwei Klemmen ausgespannt und trug im Mittelpunkt des Kreises eine kleine Kugel, welche als Marke für die Beobachtung diente. Der Apparat konnte auf die Schwungmaschine gesetzt oder auch mit der Hand gedreht werden. — (2) Pogg. Ann. LXXXIII, 308. — (3) Pogg. Ann. LXXXIV, 151.

Beweis für die Umdrehung der Erde.

Zapfen rotiren kann. Indem der Electromagnet während der Rotation der Erde seine Schwingungsebene beibehält, mufs der Rahmen sich allmälig drehen, und ein mit demselben verbundener Zeiger giebt den Drehungswinkel an. Die Axe des Rahmens sammt den Magneten kann nebst ihrer Unterlage in beliebige Neigungen gegen den Horizont eingestellt werden. — Silvestre (1) hat ein Modell angegeben, welches das Verhältnifs der Winkelgeschwindigkeiten des Meridians zu derjenigen der Verticalen und des Horizonts eines Ortes von beliebiger Gröfse versinnlicht, ohne Zeichnung jedoch hier nicht wohl zu erläutern ist.

Foucault's Versuch gab Veranlassung zu Nachforschungen, ob nicht unter den zahlreichen Pendelversuchen früherer Zeiten ähnliche Beobachtungen enthalten wären. Antinori (2) hat in der That in Viviani's ungedruckten Papieren eine Stelle gefunden, welche die Erscheinung, jedoch ohne Angabe des Grundes, beschreibt. Ferner haben Poli (3) und später Poisson (4) die Erwartung ausgesprochen, dafs eine derartige Erscheinung müsse wahrgenommen werden können; doch stellten sie den Versuch nicht wirklich an. — Andrerseits sind eine Anzahl Vorschläge aufgetaucht, die Rotation der Erde noch durch andere Experimente nachzuweisen. Der Vorschlag von Baudrimont (5) und Marx (6), die Kugel eines ruhenden Pendels einfach mit einem Zeiger zu versehen, welcher dann während der Erdumdrehung in seiner Richtung beharre, beruht wohl auf einem Irrthum. Im Principe richtig, wiewohl in der Ausführung schwierig, erscheinen die Vorschläge von Poinsot (7) und Tessan (8). Ersterer denkt sich eine Feder, von der Form eines seiner

(1) Compt. rend. XXXIII, 40; J. Phys. Ausl. III, 115. — (2) Compt. rend. XXXII, 635; Instit. 1851, 137; Pogg. Ann. Ergzsbd. III, 159; J. Phys. Ausl. II, 254. — (3) Phil. Trans. 1742. — (4) J. de l'école polytechnique, 1837. — (5) Compt. rend. XXXII, 307; Instit. 1851, 85. — (6) Pogg. Ann. LXXXIII, 302. — (7) Compt. rend. XXXII, 206; Instit. 1851, 84. — (8) Compt. rend. XXXII, 504; Instit. 1851, 115.

ganzen Länge nach gleich dicken Streifens, nach Unten zusammengebogen und mit einem Faden gebunden; alsdann am Scheitel der Biegung, genau im Schwerpunkte an einem Verticalfaden aufgehängt. Ist die Feder völlig zur Ruhe gekommen und man löst den Faden, so dafs die Arme der Feder sich horizontal ausspannen, so wird dieselbe zu rotiren beginnen und zwar in entgegengesetztem Sinne der Erdrotation, weil die der Feder inwohnende Drehungsgeschwindigkeit um die Verticale nunmehr ein gröfseres Trägheitsmoment zu überwinden hat. Tessan bemerkt, dafs ein in seinem Schwerpunkt horizontal aufgehängter Stab mit der Erde um die Verticale rotire, dafs aber, wenn der Stab plötzlich umgeschlagen werde, so dafs das südliche Ende sich mit dem nördlichen, oder das östliche mit dem westlichen vertausche, im ersten Augenblick eine relative Bewegung des Stabes gegen eine auf der Erde gezogene Linie, gleich der doppelten Drehungsgeschwindigkeit um die Verticale, eintreten müsse.

Beweis für die Umdrehung der Erde.

Bravais (1) hat eine schöne Anwendung von dem Foucault'schen Gedanken gemacht, indem er die Schwingungsdauer eines konischen Pendels bei rechtsgehenden und bei linksgehenden Schwingungen bestimmte. Die ersteren, mit der Rotation der Erde gehenden Schwingungen müssen von kürzerer Dauer sein. Ist t die Dauer eines geradelinigen Hin- und Hergangs eines Pendels, T die Dauer eines Sterntages, so ist der Bogen, welchen das nämliche Pendel in der Zeit t beschreibt, wenn es kreisförmig schwingt und der Beobachtungsort die geographische Breite λ hat, $2\pi + 2\pi \frac{t}{T} \sin \lambda$ oder $\pi - 2\pi \frac{t}{T} \sin \lambda$, je nachdem die Bewegung im Sinne der Rotation der Erde oder im entgegengesetzten Sinne erfolgt. In Folge dieses Einflusses geht das rechts schwingende konische Secundenpendel zu Paris

(1) Compt. rend. XXXII, 166; XXXIII, 195; Instit. 1851, 50. 266; J. Phys. Ausl. I, 577; III, 222.

Beweis für die Umdrehung der Erde.

dem linksschwingenden täglich um 3 Secunden vor. Bravais fand bei Versuchen mit zwei 10 Meter langen Pendeln den Unterschied der Schwingungsdauer im Mittel aus 6 Versuchen = 0,00074 Secunden, während die Theorie 0,000716 Secunden angiebt. Eine zweite, noch genauere Beobachtungsmethode bestand darin, dafs zwei Pendel, das eine von $10^m,216$, das andere von $10^m,115$ Länge in 7 Meter Abstand im Meridian aufgehängt, gleichzeitig im entgegengesetzten Sinne in Bewegung gesetzt und dann mittelst eines im Meridiane aufgestellten Fernrohrs die Zahlen n und n′ der Schwingungen zwischen zwei Coincidenzen beobachtet wurden. Waren diese Schwingungszahlen, wenn der Sinn der Bewegung beider Pendel umgekehrt wurde, N und N′, so dafs $n' = n + 1$, $N' = N + 1$; ist ferner λ die Breite des Ortes, T die Dauer eines Sterntages, t und t′ die Schwingungsdauer des längeren und des kürzeren Pendels, so ist der Theorie zu Folge:

$$\frac{\sin\lambda}{T} = \frac{1}{t + t'}\left\{\frac{1}{n + n'} - \frac{1}{N + N'}\right\}.$$

Die Beobachtungen genügten dieser Gleichung. Bravais fand in zwei Reihen:

I		II	
n = 207,86	N = 217,82	n = 206,31	N = 215,96
n′ = 208,86	N′ = 218,82	n′ = 207,31	N′ = 216,96

Der Unterschied in der Schwingungsdauer beider Pendel ergiebt sich = 0,000725 Secunden und 0,000710 Secunden. Die Pendelgewichte waren Gefäfse von Messing, mit Quecksilber gefüllt; wurde Eisen statt des Messings genommen, so ergab sich jener Unterschied = 0,000702 Secunden. Ein besonderer Einflufs des Eisens auf den Gang der Pendel ist demnach nicht anzunehmen.

Bravais schliefst aus seinen Versuchen, dafs ein 10 Meter langes, konisch-schwingendes Pendel zu Paris während einer Zeitsecunde um 11,4 Bogensecunden beschleunigt oder verzögert werde, je nachdem es im Sinne der Erdrotation oder gegen denselben sich bewege. Er führt an, welche

Correctionen man berücksichtigen müsse, um aus seinen Beobachtungen des konischen Pendels die Länge des Secundenpendels für den Ort der Beobachtung abzuleiten, und macht insbesondere auf die Correction wegen Biegung des Fadens aufmerksam, welche bis jetzt von den Mathematikern und Physikern übersehen worden sei, obgleich sie einen nicht unbeträchtlichen Werth (bei Bravais' Beobachtungen 10mm,5) annehmen könne.

Beweis für di Umdrehung der Erde.

Derselbe Physiker (1) zeigt an einer anderen Stelle, dafs die parabolische Oberfläche einer rotirenden Flüssigkeit eine verschiedene Krümmung annehmen müsse, je nachdem sie in gleichem oder in entgegengesetztem Sinne der Erde rotirt. Er findet den Unterschied der Krümmung ausgedrückt durch die Formel:

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{p'} = \frac{4\,\omega\,\Omega\,\sin\lambda}{g}$$

wo p und p′ die Projectionen der Krümmungshalbmesser in irgend einem Punkte der Oberfläche auf die Drehaxe der flüssigen Masse (und zwar p für den Fall, wenn die Rotation der Flüssigkeit im Sinne der Erddrehung stattfindet, p′ im entgegengesetzten Falle), ω die Winkelgeschwindigkeit der Erde, Ω diejenige der Flüssigkeit, λ die Breite des Orts und g die Beschleunigung der Schwere bedeuten. Bravais glaubt, dafs sich dieser Unterschied der Krümmungen durch die Beobachtung müsse nachweisen lassen.

Babinet theilt mit, dafs Guyot (2) durch wiederholte Beobachtungen ausgemittelt habe, dafs der Aufhängepunkt eines Pendels stets südlich von der durch den Schwerpunkt des Pendelgewichts gezogenen Verticalen liege. Bei einem Pendel von 57 Meter Länge betrage diese Abweichung 4mm. Die Methode der Beobachtung ist nicht angegeben.

Boxer (3) hat durch geometrische Betrachtungen nachgewiesen, dafs eine Geschützkugel, welche in Richtung des

(1) Instit. 1851, 117. — (2) Compt. rend. XXXII, 705; J. Phys. Ausl. II, 384. — (3) Phil. Mag. [4] II, 386.

Beweis für die Umdrehung der Erde.

Meridians auf grofse Entfernungen hin geworfen wird, wegen der Umdrehung der Erde sehr merklich von der Richtung nach dem Ziele abweichen mufs. Diese Abweichung findet immer zur rechten Hand des Beobachters statt, welcher der Kugel nachsieht, auch dann noch, und zwar in ganz gleichem Mafse, wenn die Schufslinie rechtwinkelig gegen den Meridian gerichtet ist. Der Verfasser bemerkt, dafs die Gröfse der Abweichung von der Schufsweite, von der Flugzeit der Kugel (?) und dem Cosinus der Breite abhängig sei.

Mathematische Theorie der Atmosphären.

Roche (1) hat sehr interessante Entwicklungen gegeben über die Form atmosphärischer Schichten, welche dieselben unter dem Einflufs der Anziehung ihres eigenen Kernes und der Anziehung eines Centralkörpers annehmen, um welchen sich dieser Kern bewegt. Jene Schichten sind von Umdrehungsflächen begrenzt, deren Axe nach dem Centralkörper hin gerichtet ist. Nur bis zu einer gewissen Grenze hin sind diese Flächen geschlossen, und nehmen dann eine ins Unendliche fortlaufende Form an. Roche weist im Einzelnen nach, wie aus diesen Gesetzen, vereint mit dem erwärmenden Einflufs der Sonne, die Gestalt der Kometenatmosphären mit ihren Schweifen, und wie in Anwendung auf die Sonne das Losreifsen atmosphärischer Massen, welche sich nach Laplace's Hypothese zu Planeten verdichteten, zu erklären sei.

Höhenmessung mit dem Barometer.

Crelle (2) hat eine neue Formel für die Höhenmessungen mit dem Barometer aufgestellt, in welcher nicht die mittlere Temperatur der Luft an der oberen und unteren Station, sondern die wirkliche Temperatur der verschiedenen Luftschichten in Rechnung genommen ist. In dem uns vorliegenden Auszuge aus Crelle's Abhandlung ist nicht gesagt, wie man zur Kenntnifs jener Temperaturen gelange.

(1) Compt. rend. XXXIII, 413; Instit. 1851, 337. — (2) Berl. Acad. Ber. 1851, 196; Instit. 1851, 374.

Höhenmessung mit dem Barometer.

Bedeuten t und t' die Temperaturen der Luft, T und T' die des Quecksilbers an der unteren und oberen Station, α und a die Ausdehnungscoëfficienten der Luft und des Quecksilbers, b und b' die beobachteten Barometerhöhen, $\frac{1}{s}$ den Factor, welcher die Abnahme der Schwerkraft nach dem Aequator hin auf die gewöhnliche Art in Rechnung bringt, ε den natürlichen Logarithmen von 10, A einen constanten Factor, für Preufs. Fufsmafs = 58604, so ist nach Crelle's Formel der Höhenunterschied :

$$h = \frac{\alpha A (t-t')}{\varepsilon s} \cdot \frac{\log \frac{b}{1 + a T} - \log \frac{b'}{1 + a T'}}{\log (1 + \alpha t) - \log (1 + \alpha t')}$$

während die ältere Formel denselben folgendermafsen ausdrückt :

$$h = \frac{A}{s} \left\{1 + \frac{\alpha}{2} (t + t')\right\} \left\{\log \frac{b}{1 + a T} - \log \frac{b'}{1 + a T'}\right\}$$

Atmosphärische Wellen.

Im Folgenden theilen wir die wichtigsten Resultate der Untersuchungen über atmosphärische Wellen mit, welche Quetelet in seinem Werke *sur le climat de la Belgique* niedergelegt hat, und wir folgen dabei des Verfassers eigenem Auszuge (1). — Das Minimum des atmosphärischen Druckes tritt im Allgemeinen an einer Reihe von Punkten ein, welche nach einer gewissen Linie auf der Erdoberfläche geordnet sind. Der Raum zwischen zwei solchen Linien wird eine atmosphärische Welle genannt.

In der Atmosphäre bewegen sich im Allgemeinen mehrere verschiedene Wellensysteme, welche miteinander interferiren. Jedes Klima hat indessen ein vorherrschendes Wellensystem, welches fast constant zu bleiben scheint. Sowohl in Europa als in Asien bewegen sich die Wellen von Norden nach Süden, und zwar im asiatischen Systeme und demjenigen von Central-Europa rascher als in Rufsland und im Ural. Die Unebenheiten der Erde, namentlich Gebirge, vermindern die Geschwindigkeit und modificiren die

(1) Instit. 1851, 301, aus dem Bullet. de l'acad. royale de Belgique XVIII, 365; J. Phys. Ausl. III, 43.

Atmosphärische Wellen.

Intensität. Ueber den Meeresflächen scheinen sich die Wellen am Leichtesten zu bewegen. Daher erklärt sich die Krümmung der europäischen Wellen; sie treten fast gleichzeitig an den verschiedenen Küsten der Nordsee, des atlantischen und des Mittelmeeres auf den Continent, und endigen gleichzeitig längs der Kette des Urals oder längs den Tyroler Alpen. Die mittlere Geschwindigkeit beträgt 3 bis 5 geographische Meilen in der Stunde. In Gebirgsgegenden, wie z. B. am Ural, beträgt sie zuweilen nur 1 geographische Meile in der Stunde. Die barometrischen Wellen scheinen mit der Richtung der Winde nicht im Zusammenhang zu stehen, sondern sich unabhängig von denselben ähnlich wie die Schallwellen zu verbreiten.

Ueber die Geschwindigkeit von Meereswellen vgl. S. 87.

Winde.

Maury (1) hat seine Ansichten über den Verlauf der atmosphärischen Strömungen mitgetheilt, welche in manchen Punkten von den seither angenommenen Vorstellungen abweichen. Der Südwestpassat der nördlichen Halbkugel soll nach ihm, wenn er in höheren Breiten auf den Boden herabgesunken ist und sich in spiralförmigem Gange dem Pole genähert hat, dort in einer Art von Wirbel aufs Neue gehoben werden und zunächst als oberer, in niederen Breiten dann als unterer Nordoststrom zurückkehren, dann nach der Hebung in den Calmen auf die südliche Halbkugel überströmen, um als Nordwest- und Südostpassat einen entgegengesetzt gewundenen spiralförmigen Gang zu beschreiben und in der Calmenregion wieder auf die nördliche Erdhälfte zurückzukehren. Namentlich aus den Regenverhältnissen in manchen Gegenden schliefst Maury, dafs die beiden Erdhälften ihre Passate austauschen. Die Vergleichung der spiralförmigen Ströme mit einem durch eine Kupferspirale gehenden electrischen Strome, und der Erde mit dem zugehörigen Eisenkerne, veranlafst durch Faraday's und Feilitzsch's (2) Arbeiten, ist wohl etwas kühn zu nennen.

(1) Edinb. Phil. J. LI, 271. — (2) Vgl. diesen Bericht bei Magnetismus.

Winde.

Montigny (1) hat den Satz aufgestellt und durch Vergleichung vieler Beobachtungen zu stützen gesucht, dafs die Geschwindigkeit des Windes eine Verminderung des atmosphärischen Druckes verursacht.

Anemometer.

Dumoncel (2) beschreibt ein neues Anemometer, welches aufser der Richtung auch die mittlere Dauer und Stärke der Winde, ihre Häufigkeit, den Sinn ihrer Aufeinanderfolge und die unter ihrem Einflusse fallende Regenmenge angiebt. Die Beschreibung eines ähnlichen Instrumentes ist von Abria (3) mitgetheilt worden.

P. Smyth (4) theilt Bemerkungen mit über anemometrische Bestimmungen auf der See, vorzüglich dahin gehend, dafs bei der Beurtheilung der Richtung und der Kraft des Windes die Geschwindigkeit der Fahrzeuge mit berücksichtigt werden müsse.

Sonde für tiefe Meeresstellen.

Faye (5) hat einen neuen Apparat beschrieben, welcher die Sondirungen grofser Meerestiefen erleichtern soll. Ein Cylinder von Stahlblech, 1 Meter hoch, von 2 Centim. im Durchmesser, ist bis auf eine feine Oeffnung am Boden verschlossen und mit einer Flüssigkeit von geringerem spec. Gewicht als das Wasser gefüllt. Damit er sinkt, wird er mit Kugeln belastet, welche sich auslösen und von dem Apparat trennen, sobald derselbe den Meeresboden berührt. Derselbe steigt alsdann wegen seines geringeren spec. Gewichts von selbst wieder in die Höhe. Faye beschreibt näher, wie der Apparat aufser zur Messung der Tiefe noch zur Bestimmung der Temperatur, der Strömungen des Meeres und zum Einfüllen von Wasser in verschiedenen Tiefen gebraucht werden könne. — Das Princip des Apparats ist bekanntlich nicht neu.

Walferdin (6) hat ein Instrument zu gleichem Zweck beschrieben, welches im Wesentlichen die Einrichtung

(1) Instit. 1851, 397. — (2) Compt. rend. XXXII, 465. — (3) Compt. rend. XXXII, 683; Instit. 1851, 203. — (4) Edinb. Phil. J. LI, 169. — (5) Compt. rend. XXXII, 65. — (6) Compt. rend. XXXII, 138; Instit. 1851, 42.

Sonde für tiefe Meeresstellen.

seiner Maximumsthermometer mit der weiteren Kammer am oberen Ende (*thermomètre à maxima à déversement*) hat und von ihm Hydrobarometer genannt worden ist. Wird das Thermometer zuerst der Temperatur der Meeresoberfläche ausgesetzt und abgelesen, dann die nämliche Beobachtung wiederholt, nachdem das Thermometer in die zu messende Tiefe versenkt worden war, so kann man aus dem Unterschied im Stande auf den Druck schliefsen, welchem das Instrument ausgesetzt war, und aus dem Druck berechnet man die Tiefe. Der Unterschied im Stande der Quecksilbersäule bei der nämlichen Temperatur wird dadurch erzeugt, dafs unter dem Einflufs des Druckes in grofser Tiefe das Quecksilber bis an das obere Ende steigt, so dafs ein Theil desselben sich in die Kammer ergiefst.

Mechanische Apparate.

Unter den mechanischen Apparaten erwähnen wir einer neuen Brückenwage von Steinheil (1); eines Mittels zur Beseitigung des schädlichen Raums in Luftpumpen von Schöbl (2), welches schon längst in physikalischen Wörterbüchern und Lehrbüchern (3) beschrieben und an allen besseren Luftpumpen angewendet ist; ferner eines Taucherapparats von Cavé (4) für Bauten unter Wasser.

V. Pierre (5) hat einige Notizen über Verbesserungen am Gay-Lussac'schen Reisebarometer mitgetheilt, welche er aus der Erfahrung geschöpft hat. Seine Angaben über Controlirung der Temperaturbestimmungen durch die Länge der Quecksilbersäule im Barometer beweisen, dafs ihm die Arbeit Buff's (6) über diesen Gegenstand unbekannt ist.

Jelinek (7) hat eine ausführliche Abhandlung über die Construction selbstregistrirender meteorologischer Apparate veröffentlicht.

(1) Wien. Acad. Ber. 1850, Nov., 398; Dingl. pol. J. CXXII, 351. — (2) Pogg. Ann. LXXXIV, 544. — (3) Vgl. Buff's Experimentalphysik, 115. — (4) Compt. rend. XXXIII, 61; Instit. 1851, 277. — (5) Wien. Acad. Ber. 1850, October, 281. — (6) Pogg. Ann. XXXI, 266. — (7) Beilage zum Novemberheft 1850 der Wien. Acad. Ber.

Mechanische Apparate.

Sondhaufs (1) hat einen Apparat beschrieben, welcher, auf sehr einfache Weise aus Glasröhren zusammengesetzt, geeignet ist, die Reactionsbewegung durch ausströmendes Wasser (Segner'sches Rad, Althans'sche Mühle) oder durch ausströmende Gase zu zeigen. Derselbe dient ferner (anstatt des Busolt'schen Kreisels), um Farbenscheiben in Bewegung zu setzen, und um zu zeigen, dafs eine Orgelpfeife beim Rotiren ihren Ton nicht ändert.

Ferner führen wir an die Beschreibung einer Anzahl hydraulischer Maschinen von Caligny (2); die nähere Nachweisung der Vortheile, welche die bereits im vorjährigen Berichte (3) erwähnte Turbine bietet, von L. D. Girard (4); ein neues Sicherheitsventil von Nasmyth (5), bei welchem das gefährliche Anhaften des Konus in der Ventilöffnung durch eine vom siedenden Wasser ihm mitgetheilte zitternde Bewegung verhütet wird. – Morin (6) hat Documente producirt, wonach die erste Anwendung der Dampfkraft zu Locomotiven von einem Franzosen Cugnot in den Jahren 1769 – 1771 gemacht worden sei.

Wassertrommel.

Wenn aus einem Wasserbehälter die Flüssigkeit sich durch eine Oeffnung von geringer Weite in ein etwas weiteres, senkrecht stehendes oder doch abwärts geneigtes Rohr ergiefst, und wenn am oberen Theile dieses Rohrs eine oder auch mehrere sehr enge Seitenöffnungen angebracht sind, so wird zugleich mit dem Wasser Luft in das Rohr gezogen und quillt am unteren Ende desselben hervor. Diesen Vorgang, auf welchem die unter dem Namen Wassertrommel bekannte Gebläsevorrichtung beruht, hat Magnus (7) auf die Erscheinung der Blasenbildung beim Eingiefsen von Flüssigkeit in Wasser zurückzuführen gesucht. Wenn es nun auch seine Richtigkeit hat, dafs der erwähnte Blasenbildungsprocefs bei den von Magnus an-

(1) Pogg. Ann. LXXXII, 110. — (2) Instit. 1851, 13. 166. 173. 205. 237. 260. 365. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 102. — (4) Compt. rend. XXXII, 687. — (5) Instit. 1851, 400. — (6) Compt. rend. XXXII, 524. — (7) Pogg. Ann. LXXX, 32.

Wassertrommel.

gestellten erläuternden Experimenten mit im Spiele war, so ist doch, wie Buff (1) dargethan hat, das Eindringen der Luft in das Fallrohr der eigentlichen Wassertrommel, deren Einrichtung im Wesentlichen oben beschrieben ist, von andern Bedingungen abhängig. Wenn das mit Flüssigkeit ganz angefüllte Ableitungsrohr eines Wasserbehälters Gefälle hat, und dieses, als senkrechte Säule genommen, nicht mehr als der Luftdruck beträgt, so trifft die dadurch bewirkte Beschleunigung ganz gleichmäfsig alle Wassertheile im Rohr, gleich als ob die Flüssigkeit im Behälter um eine dem Gefälle genau gleiche Drucksäule erhöht wäre. Denn die im Leitungsrohr hängende Wassersäule wird ähnlich wie das Wasser im Saugrohr einer Pumpe von der Luft getragen. Um genau eben so viel als dadurch der Luftdruck auf das Wasser im oberen Theile des Rohrs sich mindert, mufs der Spiegel des Behälters eine stärkere Pressung erleiden. Hieraus folgt nun von selbst, warum durch eine Seitenöffnung des Rohrs, wenn sich dieselbe im oberen Theile befindet, Luft eindringen mufs.

M. W. Johnson (2) beschreibt einen Aspirator zum Gebrauche für Laboratorien, der auf dem Princip der Wassertrommel beruht. Ein Rohr von Messing, Caoutchouc oder Glas wird an der Ausmündung eines Wasserleitungsrohrs in senkrechter Richtung luftdicht angeschlossen. Am oberen Theile dieses Rohrs, des Fallrohrs, befindet sich ein in dasselbe mündender etwas engerer Seitenkanal, welchen man mittelst eines Caoutchoucrohrs mit dem Behälter verbindet, aus dem die Luft ausgezogen werden soll. Sowie der Hahn der Wasserleitung geöffnet wird, beginnt der Apparat in Wirksamkeit zu treten. Die saugende Kraft vermehrt sich mit der Länge des Fallrohrs, so jedoch, dafs dessen wirksame Höhe, wie man leicht begreift, die von 32 Fufs nicht übersteigen kann.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 249; Dingl. pol. J. CXXII, 96. — (2) Chem. Soc. Qu. J. IV, 186; Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 330.

Einen Apparat von ganz ähnlicher Einrichtung und zu demselben Zwecke bestimmt, hat Bloch (1) ersonnen.

Akustik. Schallbildung.

Baudrimont (2) hat bemerkt, dafs, wenn man versucht in der Nähe eines Eisengitters mit einer Peitsche zu knallen, man statt des gewöhnlichen scharfen Knalls nur ein eigenthümliches Zischen vernimmt. Entfernter stehende Personen hören sowohl den Knall, als auch das Zischen.

Töne rotirender Axen.

Cagniard Latour (3) beschreibt einen Apparat (*moulinet à battements*), welchen er construirt hat, um die Töne näher zu studiren, welche bei Umdrehungsbewegungen entstehen. Er leitet diese Töne, deren Schwingungszahlen der Anzahl der Umdrehungen gleichkommen, von Stöfsen ab, welche die nie ganz homogenen Axen auf ihre Lager dann ausüben, wenn die Geschwindigkeit auf ein gewisses Mafs angewachsen ist.

Geschwindigkeit des Schalles.

Potter (4) hat die von Laplace gegebene Verbesserung der Newton'schen Formel für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles durch ein Mifsverständnifs verleitet angegriffen, indem er der Meinung war, dafs, wenn man auch eine Erwärmung in der Verdichtungswelle zugeben wolle, die hieraus hervorgehende Vermehrung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit aufgewogen werden müsse durch die in der verdünnten Halbwelle eintretende Abkühlung. Potter glaubt, um zu richtigen Formeln zu gelangen, müsse man die atomistische Vorstellung bei der Ableitung der Bewegungsgleichungen zu Grunde legen, und er sucht diefs in der That für die gasförmigen und tropfbarflüssigen Körper auszuführen. Potter's Ansichten werden durch eine Reihe schlagender Entgegnungen von Rankine (5),

(1) Compt. rend. XXXII, 831. — (2) Compt. rend. XXXIII, 428; Pogg. Ann. LXXXIV, 519. — (3) Compt. rend. XXXII, 168; Instit. 1851, 51 u. 389. — (4) Phil. Mag. [4] I, 101. 205. 317. 319. 408. 475; II, 162; Ann. ch. phys. [3] XXXII, 327. — (5) Phil. Mag. [4] I, 225. 410; II, 36.

Geschwindigkeit des Schalles. Stokes (1), Haughton (2) und Bravais (3) nach jeder Richtung hin widerlegt, und insbesondere weist Haughton nach, dafs eine consequente Anwendung der Potter'schen Voraussetzungen wieder zu der Newton'schen Formel führen würde. Am meisten Interesse erweckt die Untersuchung von Stokes (4) über die Frage, ob es denkbar sei, dafs der erwärmende und abkühlende Effect der Verdichtung und Verdünnung der Luft in den Schallwellen so rasch durch Strahlung der Wärme ausgeglichen werde, dafs eine Wirkung auf die Schallfortpflanzung nicht eintreten könne (5). Stokes bemerkt hierüber, wenn ein luftdicht schliefsender und sich ohne Reibung bewegender Kolben die Luft in einem Cylinder abwechselnd verdichte und verdünne, so seien drei Fälle denkbar. Würde sich der Kolben so langsam bewegen, dafs keine merkliche Erwärmung und Abkühlung der eingeschlossenen Luft eintreten könne, so geschehe diese Bewegung des Kolbens, auf welchem einerseits immer nur der Druck der Atmosphäre laste, ohne Aufwand an Arbeit, da die Elasticität der Luft den Kolben mit gleicher Kraft zurückschiebe, mit welcher er sich vorwärts bewegt habe; ebenso trete kein Verlust an Arbeit ein, wenn man die Bewegung sich so rasch denke, dafs eine merkliche Ableitung der Wärme unmöglich stattgefunden haben könne. Wenn dagegen zwischen der Geschwindigkeit der Kolbenoscillationen und der Abkühlung oder Erwärmung von Aufsen, bezogen auf die Einheit der Temperatur, ein mefsbares Verhältnifs bestehe, werde ein Verlust an lebendiger Kraft statthaben, welcher in dem Falle der Schallfortpflanzung, in welchem die Kolbenoscillationen durch die Wellen ersetzt sind, derselben ein rasches Ziel setzen müsse. Von diesem Gesichtspunkte aus sei daher nur eine der beiden ersten Annahmen zu-

(1) Phil. Mag. [4] I, 305. — (2) Phil. Mag. [4] I, 332. 560. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 82. — (4) Phil. Mag. [4] I, 305. — (5) Challis hatte in früheren Arbeiten diese Meinung geäufsert; vgl. Jahresber. f. 1849, 72.

lässig. Dieselbe Folgerung zieht Stokes noch auf eine andere Weise, indem er zeigt, dafs unter der dritten Voraussetzung die Schallgeschwindigkeit merklich durch die Tonhöhe bedingt erscheinen müsse, was bekanntlich der Erfahrung widerstreitet.

Geschwindigkeit des Schalles.

Die Formeln, welche Stokes auf diese Betrachtungen gründet, angewendet auf ein Beispiel, zeigen, dafs die Schallintensität nach Durchlaufung von etwa 16 Wellenlängen im Verhältnifs von 7 Millionen zu 1 abgenommen haben müsse, wenn man eine Verminderung des Temperaturüberschusses im Verhältnifs von 3514 Millionen zu 1 statuire. Da aber niemals der Schall so rasch geschwächt werde, so müsse man entweder eine aufserordentlich viel gröfsere, oder eine aufserordentlich viel kleinere Abkühlungsgeschwindigkeit annehmen. Die tägliche Erfahrung lasse in dieser Alternative nicht zweifelhaft.

Challis (1) nimmt von der Abhandlung von Stokes Veranlassung, nochmals den Ideengang darzulegen, welcher ihn dahin geführt habe, die Laplace'sche Theorie über die Schallfortpflanzung, welche, ebenso wie Stokes' Deductionen, auf blofsen Hypothesen beruhe, für unrichtig zu halten.

Apparat zur Messung der Schallgeschwindigkeit in Gasen.

Die mannichfachen Schwierigkeiten, welche sich der genauen Messung der Schallgeschwindigkeit in verschiedenen Gasen aus der Tonhöhe einer Pfeife in den Weg stellen, veranlafsten Wertheim (2), einen Apparat zu construiren, bei welchem die meisten jener Schwierigkeiten wegfallen. Diese bestanden namentlich darin, dafs man bei der seither angewendeten Methode weder starke, noch sehr schwache Druckkräfte anwenden, dafs man den Druck nicht während der Dauer des Versuchs constant erhalten, weder die Temperatur, noch den Feuchtigkeitsgehalt des

(1) Phil. Mag. [4] I, 405. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXI, 432; im Ausz. Compt. rend. XXXII, 16.

Apparat zur Messung der Schallgeschwindigkeit in Gasen.

Gases reguliren, und unter den harmonischen Tönen den Grundton nicht leicht herausfinden konnte.

Das Wesentliche des Wertheim'schen Apparates, welcher im Detail ohne Zeichnung nicht wohl zu erläutern ist, besteht in einem Behälter von Eisenblech, bestimmt, die verschiedenen Gase aufzunehmen, und stark genug, um auch gröfseren Druckkräften zu widerstehen; ferner in einer durch die eine Seitenwand des Kastens gehenden Röhre, welche mit mehreren luftdicht schliefsenden Ansätzen und einem Deckel versehen und zur Erzeugung des Tones bestimmt ist. Die andere im Kasten befindliche Oeffnung der Röhre ist mit einem Kolben geschlossen, welcher mit einem Anker von weichem Eisen in Verbindung steht. Sobald ein ebenfalls im Kasten angebrachter Electromagnet in Thätigkeit gesetzt wird, zieht derselbe den Anker an und indem der Kolben aus der Mündung der Röhre gezogen wird, giebt dieselbe ihren Grundton an. Es ist leicht, in kurzer Zeit den Versuch sehr oft zu wiederholen, um die Tonhöhe genau zu bestimmen, welche dabei unveränderlich dieselbe bleibt. Temperatur und Druck des eingefüllten Gases sind ebenfalls leicht zu messen.

Geschwindigkeit des Schalles im Eisen.

Wertheim und Breguet (1) haben die eisernen Leitungsdrähte der Versailler Telegraphenlinie benutzt, um die Geschwindigkeit des Schalles im Eisen direct zu messen. Die Endstationen Asnières und Puteaux hatten einen Abstand von 4050 Meter, und mit Berücksichtigung der Correctionen wegen der Krümmung des Drahtes, der ungleichen Höhe der Pfosten und der Holzdicken, welche der Schall zu durchlaufen hatte, betrug die wahre Drahtlänge 4067,2 Meter. Ein Gehülfe führte einen Schlag mit dem Hammer gegen den Pfosten an der einen Endstation; die Beobachter an beiden Endstationen notirten mit Punktirchronometern, welche noch Zehntel Secunden mit Sicher-

(1) Compt. rend. XXXII, 293; Instit. 1851, 67; Arch. ph. nat. XVI, 221; Pogg. Ann. Ergzsbd. III, 157.

heit gaben, die Zeitpunkte, in welchen sie den Ton wahrnahmen; nach Verlauf einer halben Minute wurde das Signal ebenso von der andern Station zurückgegeben. Das Mittel aus mehreren Versuchen ergab eine Geschwindigkeit von 3485 Meter in der Secunde. Zwei Meter des nämlichen Drahtes, auf dem Sonometer ausgespannt, gaben einen Längenton von 2317 Schwingungen, was einer Geschwindigkeit des Schalles von 4634 Metern entspricht. Biot fand die Schallgeschwindigkeit im Gufseisen durch einen directen Versuch = 3489 Meter. Nimmt man den Elasticitätscoëfficienten des Eisens im Mittel zu 12000 an, so ergiebt sich eine Geschwindigkeit von 4050 Meter. Die directen Beobachtungen stimmen also weder mit den theoretischen Resultaten, noch mit den Bestimmungen nach der Chladni'schen Methode.

Geschwindigkeit des Schalles im Eisen.

Wertheim (1) hat versucht, den Unterschied, welchen er für die Schallgeschwindigkeit in starren Substanzen gefunden hat, je nachdem er sie aus den Längenschwingungen oder aus Dehnungsversuchen herleitete (2), und welchen man, wie Clausius (3) gezeigt hat, unmöglich ganz auf Rechnung der bei den Schwingungen entwickelten Wärme setzen kann, in anderer Weise zu erklären. Nach Cauchy ist das Verhältnifs der Schallgeschwindigkeit v_1 in einer Platte von unendlicher Ausdehnung oder einer elastischen Lamelle zu der Schallgeschwindigkeit v in einem dünnen Stabe aus gleichem Stoffe durch die Gleichung: $v_1^2 = \frac{(\vartheta+1)^2}{\vartheta(\vartheta+2)} v^2$ ausgedrückt, worin $\vartheta = 2$ zu nehmen ist, so dafs $v_1 = 1{,}0607 . v$. Wertheim hält es nun für möglich, dafs die Stäbe, mit welchen er arbeitete, ihrer Breite wegen, schon als elastische Platten gelten können, und sich hieraus die oben erwähnten Abweichungen erklären lassen.

Schallgeschwindigkeit in Stäben.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXI, 36; Pogg. Ann. Ergzsbd. III, 438; J. Phys. Ausl. I, 275. — (2) Ann. ch. phys. [3] XII, 385; Pogg. Ann. Ergzsbd. II, 1. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 61.

Die Schallschwingungen der Luft in geschlossenen Räumen.

Die Arbeiten von Bernoulli, Hopkins (1), Mersenne (2), Pellisow (3), Biot, Duhamel, Savart (4), Liscovius (5) und Sondhaufs (6) über die Schallschwingungen der Luft in Pfeifen behandeln meist nur specielle Fälle, indem namentlich auf das Verhältnifs der Oeffnung des Mundstücks und des oberen Endes der Pfeife zu ihrem Querschnitte selten Rücksicht genommen war. Die für die längeren (von der Form der Orgelpfeifen) und für die kürzeren (meist sogenannte kubische) Pfeifen gefundenen Gesetze schienen in keinem nachweisbaren Zusammenhang zu stehen. Wertheim (7) hielt es daher für nöthig, Versuchsreihen in gröfserem Mafsstabe und bei mannichfaltigerer Abwechslung der Dimensionen der Pfeifen, ihrer Oeffnungen und ihres Materials anzustellen. Er fand Formeln, mittelst welchen sich die Tonhöhe von parallelopipedischen, cylindrischen und kugelförmigen Pfeifen jeder Gestalt und Gröfse aus ihren Dimensionen, denjenigen der Mundöffnung und aus der Schallgeschwindigkeit in dem betreffenden Gase ableiten läfst; und welche vorerst an der Stelle der bei einem so verwickelten Phänomene nur schwierig zu erhaltenden theoretischen Ausdrücke dienen können. Savart hatte bezüglich der kurzen Pfeifen einige Gesetzmäfsigkeiten zu erkennen geglaubt, deren Gültigkeit Wertheim nach seiner Erfahrung bestreitet.

Wertheim bediente sich Röhren, Kasten und verschieden gestalteter Behälter von verzinntem Eisenblech, von Blei, Messing, Glas, Holz oder Gutta-Percha. Mittelst beweglicher Deckel konnte die Mündung der Pfeifen von dem vollen Querschnitt bis zu linienförmiger Oeffnung verengt werden. Eine andere Reihe von Deckeln enthielt

(1) Trans. of the Cambr. Phil. Soc. V. — (2) Harmonie universelle VI, 335. — (3) Schweigger's Journal LXVII u. LXVIII. — (4) Ann. ch. phys. [2] XXIV, XXIX, XXX, LXVII. — (5) Pogg. Ann. LVIII, 95; LX, 482. — (6) Jahresber. f. 1850, 113 u. 116. — (7) Ann. ch. phys. [3] XXXI, 385; J. Phys. Ausl. II, 485; im Ausz. Compt. rend. XXXII, 14; Instit. 1851, 9; Pogg. Ann. LXXXII, 468.

Die Schallschwingungen der Luft in geschlossenen Räumen.

kreisförmige Oeffnungen von 6 bis 150 Millimeter Durchmesser oder quadratische Oeffnungen von 1 bis 40 Centimeter Seite. Sie konnten luftdicht auf die Pfeifen aufgekittet, aufgelöthet oder in anderer Weise befestigt werden. Die Länge der Pfeifen wurde variirt durch Abschneiden der Röhren von Gutta-Percha, Eingiefsen von Wasser in die Metallgefäfse, oder durch Aufsätze auf die Holzpfeifen.

Zum Anblasen bediente sich Wertheim stets eines Rohres von Gutta-Percha, vorn mit einem Stück Messingrohr versehen, welches zu einer schmalen Spalte zusammengeprefst war. Der aus dieser Spalte hervordringende Luftstrom wurde gegen den Rand der Pfeifenöffnung geleitet, und Wertheim überzeugte sich, dafs er immer den Grundton der Pfeife erhielt, mochte er einen Luftstrom von der vollen Breite der Oeffnung oder den schmalen, aus jenem Rohre dringenden Strom anwenden.

Wenn das Anblasen an der vollen Querschnittsöffnung geschieht, und das andere Ende der Pfeife entweder ganz offen oder ganz verschlossen ist, so ist in jedem dieser Fälle der Ton tiefer, als derjenige, dessen Schwingungszahlen man erhält, wenn man mit der doppelten oder vierfachen Länge der Pfeife in die Schallgeschwindigkeit dividirt. Einer schon früher mitgetheilten Ansicht gemäfs bringt Wertheim (1) an der Länge der Pfeife eine Correction C an, welche er nunmehr der Summe aus der Breite B und der Dicke D der Pfeife, oder für eine cylindrische Pfeife der Quadratwurzel aus dem Querschnitt S proportional gefunden hat. Bedeutet L die Länge der Pfeife, n die Schwingungszahl, v die Schallgeschwindigkeit, so ist

für einerseits gedeckte Pfeifen :

$$n = \frac{v}{4(L + C)}; \quad C = c\,(B + D) \text{ oder } C = 2c\sqrt{S},$$

für beiderseits offene Pfeifen :

$$n = \frac{v}{2L + 4c\,(B + D)}, \text{ oder für cylindr. Pfeifen : } n = \frac{v}{2L + 8c\sqrt{S}}.$$

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 152.

Die Schallschwingungen der Luft in geschlossenen Räumen.

Die Beobachtungen stimmten gröfstentheils recht gut mit diesen Formeln. Bei den beiderseits offenen Röhren war der Werth der Constante c = 0,187, unabhängig von dem Material der Pfeife, wenn nur die Wände hinlänglich steif waren. Bei den gedeckten Pfeifen nahm c, je nach der Substanz des Deckels, einen andern Werth an, und zwar war:

für Pfeifen, welche mit Metall oder Glas gedeckt waren, c = 0,210
„ „ „ „ Gutta-Percha „ „ c = 0,215
„ „ „ „ Holz „ „ c = 0,240

Unter den Pfeifen, womit Wertheim diese Versuchsreihe anstellte, befand sich eine, welche durch Scheidewände in 5 Kammern von verschiedener (1 bis 20 Centimetern) Breite eingetheilt war. Sowohl an dem Mundstück als an dem andern Ende konnte die Oeffnung durch verschiebbare Deckel in Richtung der Dicke nach und nach beschränkt werden, die Breite der Oeffnungen blieb unverändert derjenigen der Kammer gleich. Es folgen hier die Schwingungszahlen der Töne, welche die verschiedenen Kammern gaben, welche sämmtlich 350 Millimeter lang und 200 Millimeter dick waren:

Breite (in Millim.) :	200	100	50	25	10
Schwingungszahl :	191	202	207	211	212,5

Nach Savart's Erfahrungen hätten diese Töne gleich sein müssen; sie sind aber um so höher, je schmaler die Kammer ist. Wertheim hat bemerkt, dafs man, um den Ton einer Kammer zu erhalten, alle übrigen sehr sorgfältig verschliefsen mufs, weil sonst durch Mittheilung der Schwingungen immer der Ton des gröfsten Luftvolums vorzugsweise hörbar wird. Er schreibt es der Vernachläfsigung dieser Vorsicht zu, dafs Savart aus allen Kammern einerlei Ton zu erhalten glaubte.

Was Wertheim über den theoretischen Grund der Correction der Pfeifenlänge sagt, erscheint uns nicht vollkommen verständlich. Er sucht ihn theilweise in »der Verlängerung der Säule« und zum anderen Theil in einer Wirkung »ähnlich der Contraction eines flüssigen Strahls.«

Die Verdichtungswellen, welche vom Mundstück aus nach dem oberen offenen Ende der Pfeife gelangen, werden hier, wo die verdichtete Luft sich im umgebenden Raume ausbreitet, als verdünnte Wellen reflectirt. Nichts ist begreiflicher, als dafs diefs nicht unmittelbar an der Mündung, sondern in einigem Abstand von derselben geschehen mufs. Ein theilweises Decken der Pfeife hat die Folge, dafs dieser Abstand, in welchem die Welle sich in die umgekehrte verwandelt, wächst, da die Verdichtung zunächst eher zu- als abnimmt.

Die Schallschwingungen der Luft in geschlossenen Räumen.

Bei allmäliger Verengung der Mündung fand Wertheim sehr verschiedene Resultate, je nachdem ein Schieber vorgeschoben wurde, so dafs die übrig bleibende Oeffnung gegen den Rand hin zu liegen kam, oder je nachdem Deckel aufgesetzt wurden, welche in ihrer Mitte Oeffnungen von immer geringerer Weite enthielten. Im ersten Falle sank der Ton von seiner ursprünglichen Höhe um eine Octave und hielt sich dann auf dieser Höhe, vorausgesetzt, dafs die Oeffnung am Ende der längsten Dimension sich befand. War dagegen z. B. die Dimension D bedeutender als L, so sank der Ton zwar auch anfangs, blieb aber dann stehen, und bei weiterem Decken trat ein zweiter Ton dazu, der ebenfalls tiefer wurde und endlich eine Octave tiefer stehen blieb, als derjenige Ton, welchen man erhalten hätte, wenn man die zur Dimension D rechtwinkelige Seitenfläche weggenommen hätte. Man hat also dann zwei Grundtöne nebeneinander.

Im zweiten Falle, wenn die Verengung in der Mitte geschah, sank der Ton, ohne bei der Octave des ursprünglichen Tons stehen zu bleiben. Es war überhaupt keine andere Grenze bemerkbar, als die, welche aus der allmäligen Schwächung des Tones hervorging. Für den letzteren Fall gelten die folgenden Entwickelungen.

Wertheim fand die Correctionen C_1 und C_2, welche wegen Verengung der unteren oder oberen Oeffnung anzubringen waren, nicht genau aber doch annähernd der

Die Schallschwingungen der Luft in geschlossenen Räumen.

Quadratwurzel aus dem Quotienten des Querschnittes S der Pfeife, dividirt durch den Flächeninhalt s_1 oder s_2 der unteren oder oberen Oeffnung proportional, so dafs $C_1 = KC\sqrt{\frac{S}{s_1}}$ und $C_2 = K'C\sqrt{\frac{S}{s_2}}$. Allein aufserdem sind K und K′ nicht constant. Bei der vollen Querschnittsöffnung ist $K = 1$, es erreicht seinen gröfsten Werth 1,25, wenn $s = 0{,}25\ S$, nimmt dann wieder ab und wird wieder $= 1$, wenn $s = 0$ ist. Diesen Veränderungen schmiegt sich die Formel:

$$K = 1 - \frac{s}{S} + \sqrt{\frac{s}{S}}$$

an, und man berechnet hieraus leicht die entsprechenden Werthe von C_1 und C_2 und zuletzt von $n = \frac{v}{2(L + C_1 + C_2)}$.

Für die gewöhnlichen Orgelpfeifen, welche einerseits ganz offen und nur am Mundstück theilweise gedeckt sind, ist $C_2 = C$, also:

$$n = \frac{v}{2\,L + 2\,c\,(B + D)\left(2 - \sqrt{\frac{s}{S}} + \sqrt{\frac{S}{s}}\right)},$$

und wenn die Pfeife am oberen Ende gedeckt ist,

$$n = \frac{v}{4\,L + 4\,c\,(B + D)\left(1 - \sqrt{\frac{s}{S}} + \sqrt{\frac{S}{s}}\right)}$$

Für cylindrische Röhren hat man $2\sqrt{S}$ für $(B + D)$ zu substistuiren.

Die äufserst zahlreichen Versuche Wertheim's schlossen sich diesen Formeln befriedigend an. Sie lehrten aufserdem, dafs der von Savart aufgestellte Satz für die Tonverhältnisse ähnlicher Räume nur dann richtig ist, wenn Breite und Höhe der Mundöffnung ebenfalls in proportionalen Verhältnissen gewählt sind; und im Falle gedeckter Pfeifen, so lange man das nämliche Material anwendet. Der andere Satz Savart's, wonach bei kurzen Pfeifen die Zahl der Schwingungen umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus dem Product der Breite und Dicke sein soll, wurde gar nicht bestätigt; ebensowenig, wie schon oben

Die Schallschwingungen der Luft in geschlossenen Räumen.

erwähnt, dafs die Tonhöhe unabhängig von der Breite sei. Auch der von andern Physikern aufgestellte Satz, dafs bei kurzen Pfeifen die Schwingungszahlen sich dem Volum umgekehrt proportional verhalten, bewährte sich nicht.

Um die Tonverhältnisse sphärischer Pfeifen auszumitteln, bediente sich Wertheim Glaskolben, deren Hals dicht an der Kugel abgenommen und abgeschliffen wurde, so dafs Deckel mit verschieden weiten Diaphragmen aufgekittet werden konnten. Durch Eingiefsen von Wasser stellte er sphärische Segmente dar, welche zum Tönen gebracht wurden. Die Beobachtungsresultate schlossen sich gut an die Formel :

$$n = \frac{v}{4\left\{L + c\pi D\left(1 - \sqrt{\frac{d}{D}} + \sqrt{\frac{D}{d}}\right)\right\}}$$

an, worin L die Höhe des sphärischen Segments, D und d die Durchmesser der Kugel und der kreisförmigen Oeffnungen bezeichnen, und die Constante c = 0,234 zu nehmen ist.

In einer grofsen Zahl von Fällen beobachtete Wertheim aufser dem gewöhnlichen Longitudinalton noch einen tieferen Ton von eigenthümlichem Klang. Wenn man die Mündung enger werden läfst, werden beide Töne tiefer, indem sie immer ein Intervallenverhältnifs zwischen 1,41 und 1,46 behaupten.

Wertheim glaubt, dafs nach seinen Formeln die Orgelbauer ohne jedes Probiren die für eine bestimmte Tonhöhe erforderlichen Dimensionen der Pfeife und Mundöffnung finden können, und dafs mit Hülfe dieser Formeln gegebene Pfeifen zur genauen Messung der Schallgeschwindigkeit in einem Gase angewendet werden können.

Akustische Apparate. Lochsirene mit mehreren Löcherreihen.

Dove (1) hat die Einrichtung der Opelt'schen Sirene, wonach man durch gleichzeitiges Anblasen verschiedener Löcherreihen an demselben Rade mehrere Töne gleich-

(1) Pogg. Ann. LXXXII, 596.

Akustische Apparate.

zeitig erhalten kann, auf die gewöhnliche Sirene übertragen. Die Töne sind rein und klangvoll, während die Opelt'sche und Seebeck'sche Sirene immer nur schwache Töne geben. Durch Verschieben von Kreisringen können die vier Töne eines Duraccords einzeln oder auch beliebige davon gleichzeitig angegeben werden. Die nähere Einrichtung wird erst durch die Zeichnung verständlich.

Die Sirene als Manometer.

Doppler (1) empfiehlt wiederholt (2) die Sirene von Cagniard-Latour, oder auch das einfache akustische Flugrädchen, als Mefsapparat zur Bestimmung der Spannkraft von Wasserdämpfen und comprimirter Luft. Doppler selbst hat Versuche an einem Papin'schen Topfe angestellt und glaubt, dafs die kleinen Uebelstände, welche sich noch darboten, namentlich bei Anwendung des Apparates an gröfseren Dampfkesseln leicht zu beseitigen sein würden. Die Tonhöhe nahm sehr regelmäfsig mit dem Anwachsen der Dampfspannung zu. Besonders fiel Doppler die fast momentane Geschwindigkeit auf, mit welcher die Tonerhöhung die Wirkung eines einzigen kräftigen Schlages mit dem Fächer anzeigte, mittelst dessen die Kohlen zu lebhafterem Erglühen gebracht wurden. Man findet in der Abhandlung zwei Formeln, welche den Zusammenhang zwischen der Schwingungszahl des Tones und der im Kessel herrschenden Dampfspannung und den übrigen hierbei in Betracht kommenden Elementen ausdrücken. Doppler will den Apparat in dreierlei Weise angewendet wissen: 1) in so kleinen Dimensionen ausgeführt, dafs sein ununterbrochenes Spielen ohne beträchtlichen Dampfverlust statthaben kann, und er somit einen steten empfindlichen und sich selbst aufdrängenden Anzeiger für etwaige stärkere Spannungen abgiebt; 2) in gröfseren Dimensionen ausgeführt und mit einem Sicherheitsventil so verbunden, dafs das Spiel beginnt, wenn die Dampfspannung gefahrdrohend

(1) Wien. Acad. Ber. VI, 206 (1851, Februar); Pogg. Ann. Ergzsbd. III, 300. — (2) Vgl. Wien. Acad. Ber. 1849, October.

wird; 3) in gröfseren Dimensionen zum beliebigen zeitweisen Gebrauch. — Endlich hat Doppler den Apparat noch in einem Strom von Luft spielen lassen, welche bis auf 20, 40 und 85 Atmosphären Spannung comprimirt war.

Messung von Schwingungszahlen.

A. F. Svanberg (1) theilt ein Verfahren mit, die Schwingungszahlen von Tönen aus den Schwebungen zweier nicht ganz gleich gestimmten Saiten am Monochord zu finden. Es mufs in hohem Grade befremden, mehr als 10 Jahre nach der Publication von Scheibler's (2) Mefs- und Stimmmethoden eine specielle und zudem wenig glückliche Anwendung dieser Methode als neu mitgetheilt zu sehen.

Sichtbarmachen von Tonschwingungen.

Dove (3) bemerkt, dafs man die Form der Biegung, welche elastische Körper während der Tonschwingungen annehmen, alsdann bequem beobachten könne, wenn der Körper längere Zeit einerlei Schwingungsweite behaupte, indem dann die Grenzlagen, in welchen derselbe zu beiden Seiten mit der Geschwindigkeit Null anlange, sich scharf abzeichnen, während der Körper in den mittleren Lagen, der Geschwindigkeit seiner Bewegung wegen, nicht deutlich gesehen werden kann. Es ist Dove gelungen, mittelst des Wagner'schen electromagnetischen Hammers jene Bedingung bei elastischen Streifen (Federn) und Saiten zu verwirklichen. Nicht nur die Form der Biegung bei Schwingungen im Ganzen, sondern auch die Lage der Schwingungsknoten, und selbst die kleinen Unregelmäfsigkeiten, welche die unvollkommene Homogenität der Körper in der Schwingungscurve erzeugen, stellten sich deutlich dem Auge dar.

Physiologische Akustik. Mechanismus des Gehörorgans.

E. Weber (4) bemerkt in seinen Betrachtungen über den Mechanismus des menschlichen Gehörorgans unter Anderm, dafs die auf das Trommelfell treffenden Verdich-

(1) Pogg. Ann. LXXXII, 127, aus Oefversigt af K. Vetensk. Acad. Förhandl. 1849. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 80. — (3) Berl. Acad. Ber. 1851, 176; Instit. 1851, 366. — (4) Berichte der Gesellsch. d. Wissensch. zu Leipzig, 1851, I, 29.

Physiologische Akustik. Mechanismus des Gehörorgans.

tungs- und Verdünnungswellen der Luft durch die Gehörknöchelchen und das ovale Fenster dem Labyrinthwasser mitgetheilt werden, und dafs das runde Fenster dieser Flüssigkeit die Möglichkeit gebe, jenen Bewegungen auszuweichen, welche sich übrigens durch den Vorhof und den oberen Gang der Schnecke zur Lamina spiralis und durch diese dem untern Schneckengange mittheilen. — Weiter bemerkt noch Weber, dafs man durch Füllung der äufsern Gehörgänge mit Wasser das Trommelfell aufser Function setzen könne. Tauche man in diesem Zustande unter Wasser, so nehme man den Schall gar nicht mehr als äufseren Eindruck, sondern durch die Kopfknochen als inneres Gefühl im Kopfe wahr. Die Richtung des Schalles könne man dann gar nicht mehr unterscheiden.

Bonnafont (1) theilt als Resultat einer Untersuchung übes das Gehör mit, dafs wohl Schallschwingungen im Allgemeinen, nicht aber articulirte Worte durch die feste Kopfmasse vernehmbar zum Gehörnerv dringen können, dafs letzteres vielmehr nur durch die äufseren Gehörgänge geschehen könne; dafs die Hemisphären der Gehirnschalen die Töne nur bis zu dem ihnen zunächst liegenden Ohre tragen. Er bemerkt ferner, dafs der Verlust des Trommelfells, des Hammers und Ambofses nicht Taubheit zur nothwendigen Folge habe, welche aber vollständig eintrete, wenn der Steigbügel sammt seinem Muskel verloren gehe.

Einflufs der Bewegung der Tonquelle auf die Stärke des Tones.

Doppler (2) wurde durch die Wahrnehmung, dafs die Töne mit der Windrichtung weiter getragen werden, als bei Windstille oder gegen die Richtung des Windes, zu dem Schlusse geführt, dafs eine Bewegung der Tonquelle bei ruhendem Fortpflanzungsmittel den Ton verstärken oder schwächen müsse, je nachdem diese Bewegung nach dem Beobachter hin oder von ihm wegführe. Wenn

(1) Compt. rend. XXXII, 676. — (2) Ueber den Einflufs der Bewegung des Fortpflanzungsmittels auf die Erscheinungen der Aether-, Luft- und Wasserwellen. Prag 1847.

Einfluß der Bewegung der Tonquelle auf die Stärke des Tones.

die gröſste Schwingungsgeschwindigkeit eines den Schall fortpflanzenden Theilchens v, die Geschwindigkeit der Tonquelle b, die Entfernung L ist, so soll die Intensität nach Doppler sich dem Ausdruck : $\frac{(v \pm b)^2}{L^2}$ proportional verhalten. A. Seebeck hatte in seinem Berichte über die Fortschritte der Akustik (1) die Doppler'sche Formel für unstatthaft erklärt, weil sie auch für v = 0, wo der Ton also gar nicht entstehe, dennoch für denselben noch eine Intensität $\frac{b^2}{L^2}$ gebe. Doppler (2) entwickelt neuerdings seine Gründe, warum er seine Formel immer noch für richtig halten und wünschen müsse, daſs dieselbe durch Versuche geprüft werde.

Optik. Ursprung des Sonnenlichts.

Nasmyth (3) hat — ausgehend, wie er sagt, von der Erfahrung, daſs gewisse Sterne auffallende Veränderungen in ihrem Glanze zeigten, oder ganz verschwanden, ferner daſs an gewissen Orten der Erde Gletschereis vorhanden gewesen, wo jetzt eine hohe Temperatur herrsche — die Hypothese aufgestellt, daſs das Licht nicht unmittelbar von der Sonne ausströme, sondern latent und wahrscheinlich in ungleicher Vertheilung im Weltraume verbreitet sei, die Sonne wie die andern leuchtenden Gestirne aber nur die Fähigkeit besitzen soll, das latente Licht in Thätigkeit zu setzen. Nasmyth bemerkt mit Befriedigung, daſs seine Hypothese mit der mosaischen Schöpfungsgeschichte übereinstimme, insofern dieser zufolge das Licht vor der Sonne erschaffen sei. Es scheint indessen, als ob Nasmyth's Hypothese nur mit andern Worten das Nämliche sage, was bisher von Jedermann angenommen war.

(1) Repertorium der Physik 1849. — (2) Wien. Acad. Ber. VII, 162 (1851, Juni); Pogg. Ann. LXXXIV, 262. — (3) Phil. Mag. [4] II, 321; Edinb. Phil. J. LI, 182 und (die nämliche Abhandlung) LII, 65; Instit. 1852, 87.

Phosphorescenz.

Draper (1) giebt in einer Arbeit über Phosphorescenz eine historische Uebersicht über die Untersuchungen älterer Physiker über diesen Gegenstand, und erwähnt der zwei hauptsächlichsten Hypothesen, welche früher zur Erklärung der Phosphorescenz aufgestellt worden sind. Lemery nahm an, dafs die Körper das Licht einsaugen, wie ein Schwamm das Wasser, und dafs sie es dann im Dunkeln wieder fahren lassen. Dufay, welcher sehr ausführliche Untersuchungen über Phosphorescenz, namentlich der Diamanten, anstellte, schrieb die Erscheinung der Verbrennung von Schwefel zu.

Draper bemerkt, dafs alle starren Körper, mit Ausnahme der Metalle, nach vorausgegangener Bestrahlung im Dunkeln leuchten. Er stellte seine Untersuchungen an Flufsspathkrystallen an. Wenn dieselben, in einer Glasröhre von Wasser umgeben, durch den electrischen Funken zum Phosphoresciren gebracht wurden, zeigte sich keine Volumänderung, obgleich diese in einem mit der Glasröhre verbundenen Capillarrohr bis auf $\frac{1}{1200}$ des anfänglichen Volums hätte wahrgenommen werden können. Eine Compression im Oersted'schen Apparat hatte keinen Einflufs auf die Phosphorescenz. Ebensowenig konnte mittelst des polarisirten Lichtes eine mit dem Leuchten verbundene Structurveränderung im Krystall wahrgenommen werden. — Dagegen glaubt Draper mit Sicherheit eine, wenn auch geringe, mit der Phosphorescenz verbundene Temperaturerhöhung wahrgenommen zu haben. Der Flufsspathkrystall war in ein Luftthermometer eingeschlossen, und es war nöthig, die Drähte, zwischen welchen der erregende electrische Funke überschlug, ebenfalls in das Gefäfs des Thermometers eintreten zu lassen, damit der Funken bei unmittelbarem Auftreffen auf den Krystall ein starkes Leuchten hervorrief. Von Electricitätsentwicklung bei der Phosphorescenz fand Draper keine Spur. Electro-

(1) Phil. Mag. [4] I, 81; J. Phys. Ausl. I, 471.

magnete hatten auf das Leuchten keinen Einflufs. Draper schliefst, dafs die unzweideutig wahrgenommene Erwärmung nothwendig von einer Volumänderung begleitet sein müsse, dafs aber die Mittel zur Messung derselben nicht empfindlich genug seien. Wie klein die Lichtwirkung sei, zeigten die photometrischen Bestimmungen, welche Draper über das phosphorische Licht anstellte. Sowohl auf photographischem Wege als nach Bouguer's Methode fand er die Lichtintensität eines beträchtlichen Stückes stark phosphorescirenden Chlorophans *dreitausendmal schwächer*, als das Licht einer sehr kleinen Oellampe.

Phosphorescenz.

Draper bespricht noch die Abhängigkeit des Phosphorescirens von der Temperatur. Wenn ein Körper aufgehört hat zu leuchten, so kann man ihm durch stufenweise Erhöhung seiner Temperatur noch neue Lichtmengen entlocken. Im Allgemeinen ist die Phosphorescenz um so stärker, je niedriger die Temperatur während der Bestrahlung war; und es steht die Lichtmenge, welche ein Körper aufnimmt, im directen Verhältnifs zur Intensität des Lichtes, welchem er ausgesetzt ist.

Am Schlusse spricht Draper seine Ansicht über die Ursache des Phosphorescirens aus. Er glaubt, dafs die Aetherwellen, welche vom leuchtenden Körper zu dem bestrahlten sich fortpflanzen, allmälig auf die materiellen Molecüle einen merklichen Bewegungszustand übertragen. Eine Erhöhung der Temperatur, welche den Widerstand der Cohäsion mindere, erleichtere zwar die Bewegung während der Bestrahlung, lasse sie aber auch um so eher wieder vergehen. Werde aber nach der Bestrahlung die Temperatur plötzlich erhöht, also die Cohäsion vermindert, so trete ein verstärkter Bewegungszustand ein, ähnlich wie eine Wassermasse, welche mit Wellenbergen und Wellenthälern gefroren gewesen und plötzlich flüssig werde, ihre Bewegung von dem Punkte an, in welchem sie stehen geblieben war, fortführen würde. Gase und Flüssigkeiten können darum nicht phosphoresciren, weil bei ihnen zwar

Phosphorescenz. die Bewegung augenblicklich eintrete, aber eben so schnell wieder verschwinde.

J. Napier (1) glaubt, dafs das Leuchten eines Striches, welchen man mit Kreide, die im Dunkeln aus Kalkwasser dargestellt wurde, auf ein heifses Eisen oder einen heifsen Ziegelstein macht, Draper's Ansicht widerspreche. Napier giebt indessen nicht an, wie heifs die Körper waren, auf welche der Strich gemacht worden, und ob dieselben nicht schon die Glühtemperatur erreicht hatten, welche für die Kalksalze bekanntlich tiefer liegt, als die für die meisten andern Körper (2).

An einer andern Stelle (3) wird die von Napier erwähnte Erscheinung aus der Entwicklung von Electricität erklärt.

Fortpflanzung des Lichtes. Rankine (4) hat die nämliche Ansicht über die Constitution der Materie, welche er seinen Betrachtungen über Elasticität (S. 39) und über die mechanische Theorie der Wärme (5) zu Grunde legte, auch auf die Lichterscheinungen angewendet. Er denkt sich die Körper bestehend aus einzelnen Atomkernen, deren jeder mit einer Hülle einer elastischen Flüssigkeit umgeben ist, welche er auf seiner Oberfläche verdichtet. Die Elasticität des Volums soll von dem diffundirten Theil dieser Atmosphären, die Elasticität der Form von den Kernen sammt ihren verdichteten Hüllen herrühren. Aenderungen in der Elasticität werden durch die Wärme in der Weise hervorgebracht, dafs diese Rotations- oder Oscillationsbewegungen in den elastischen Hüllen hervorrufe und sie dadurch auflockere. Die Elasticität des Volums werde hierdurch vermehrt, diejenige der Form nehme ab. — Die Fortpflanzung von strahlender Wärme und Licht soll allein durch eine Oscillationsbewegung der Atomenkerne geschehen; und Absorption soll in der Uebertragung der Bewegung von den Ker-

(1) Phil. Mag. [4] I, 260; J. Phys. Ausl. II, 10. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 161. — (3) Phil. Mag. [4] I, 432; J. Phys. Ausl. II, 355. — (4) Phil. Mag. [4] I, 441. — (5) Jahresber. f. 1850, 49.

nen auf die Atmosphären, Emission aber in dem umgekehrten Vorgange bestehen. An einer andern Stelle macht Rankine (1) darauf aufmerksam, dafs die wahrscheinlichste Theorie der Dispersion auf die Voraussetzung gegründet sei, dafs der Abstand der vibrirenden Theilchen noch von merklicher Gröfse im Verhältnifs zur Wellenlänge sei, was man wohl von den Atomenkernen, nicht aber von den Aethertheilchen annehmen könne.

Fortpflanzung des Lichtes.

Rankine nimmt weiter an, dafs die Atomenkerne bei ihren Oscillationen immer einen kleinen Theil ihrer Hüllen mitschleppen, ähnlich wie ein Pendel, welches in der Luft schwingt, immer ein gewisses Luftgewicht mit sich führt. Da nun in den Krystallen die Dichte der Atomhüllen höchst wahrscheinlich nicht in allen Richtungen gleich sei, werden die Atome auch einen mit der Richtung verschiedenen Antheil ihrer Hüllen mitführen, wodurch die Abhängigkeit sowohl der Fortpflanzungsgeschwindigkeit als der Absorption eines geradelinig polarisirten Lichtstrahls von der Richtung der Oscillation gegen die Krystallaxen einleuchte. Rankine weist nun in ausführlichen geometrischen Betrachtungen nach, wie die von Fresnel entwickelten Gesetze der doppelten Strahlenbrechung aus seiner Hypothese sich herleiten lassen. Dafs Licht- und Wärmestrahlen sich in unkrystallinischen, einseitig comprimirten Körpern am Raschesten fortpflanzen, wenn die Schwingungen in die Richtung der Druckkraft fallen, erklärt Rankine als eine wahrscheinliche Folge davon, dafs ein Theil der Atmosphären aus dieser Richtung herausgeprefst sei.

Beweis für die Transversalvibrationen des Lichtes.

Aus der zuerst von Arago und Fresnel unzweideutig gemachten Erfahrung, dafs rechtwinklig gegeneinander polarisirte Strahlen nicht interferiren können, hat Fresnel (2) mittelst einfacher mathematischer Betrachtungen

(1) Phil. Mag. [4] II, 511. — (2) Mém. de l'Acad. des sciences, VII, 96.

Beweis für die Transversalvibrationen des Lichtes.

den Beweis abgeleitet, dafs die Aethervibrationen, welche eine Lichtwirkung hervorbringen, transversal gegen den Strahl gerichtet sind, in die Richtung des Strahles selbst also keine wirksamen Vibrationen fallen. Verdet (1) hat den Beweis Fresnel's nicht bündig gefunden und ihn durch eigne Deductionen ersetzt. Indessen scheint es, als ob Verdet unter einer weniger einfachen Form nichts Anderes gesagt habe, als Fresnel. Der Beweis des Letzteren scheint vollkommen ausreichend, wenn man bedenkt, dafs die variabeln Glieder der resultirenden Lichtintensität nicht für jeden Werth von $x - x'$ (2), sondern für jeden Werth von $\varphi - \varphi' + x - x'$, $\chi - \chi' + x - x'$ und $\psi - \psi' + x - x'$ Null sein müssen.

Geschwindigkeit des Lichtes in bewegten Körpern.

Fizeau (3) hat den Einflufs der Bewegung eines durchsichtigen Körpers auf die Geschwindigkeit des Lichtes in demselben experimentell untersucht. Er sagt, dafs die Hypothesen, welche zur Erklärung der Aberration des Lichtes nach der Undulationstheorie aufgestellt worden, sich auf drei zurückführen lassen, nämlich 1) dafs der Aether fest an den materiellen Molecülen hafte und Theil an den Bewegungen der Körper nehme; 2) dafs der Aether völlig frei von der Materie sei und die materiellen Molecüle sich durch den ruhenden Aether bewegen; 3) dafs nur ein Theil des Aethers frei, ein anderer an die materiellen Molecüle gebunden sei. Die letzte Hypothese sei von Fresnel aufgestellt, um gleichzeitig dem Aberrationsphänomen und den von Arago gemachten Beobachtungen zu genügen, dafs die Bewegung der Erde keinen Einflufs hat auf die Brechung, welche das Licht eines Sterns in einem Glasprisma erleidet. Offenbar müfste nach der ersten Hypothese die Geschwindigkeit des Lichtes um diejenige des

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXI, 377; Pogg. Ann. Ergzsbd. III, 451; im Ausz. Compt. rend. XXXII, 46. — (2) Ueber die Bedeutung dieser Zeichen vergl. die Abhandlung (Ann. ch. phys. [3] XXXI, 378). — (3) Compt. rend. XXXIII, 349; Phil. Mag. [4] II, 568; Instit. 1851, 314; Arch. phys. nat. XVIII, 139; J. Phys. Ausl. III, 351; Pogg. Ann. Ergzsbd. III, 457.

Geschwindigkeit des Lichtes in bewegten Körpern.

bewegten Körpers vermehrt werden, wenn der Strahl gerade in die Richtung der Bewegung fiele; nach der zweiten Hypothese würde die Geschwindigkeit des Lichtes gar nicht abgeändert; nach der dritten endlich würde sie um einen Bruchtheil der Geschwindigkeit des bewegten Körpers vermehrt oder vermindert, je nach dem Sinne der Bewegung.

Um die hier gezogenen Folgerungen experimentell zu prüfen, schaltete Fizeau zwischen die beiden, bei einer andern Gelegenheit schon erwähnten (1), conjugirten Fernrohre eine Doppelröhre von 1^m,487 Länge ein. Aus dem Brennpunkt einer cylindrischen Linse traten Sonnenstrahlen durch eine seitliche, dem Brennraume nahe gelegene Oeffnung in das erste Fernrohr, wurden da von einer unter 45° aufgestellten durchsichtigen Glasplatte reflectirt, und traten durch das Objectiv des Fernrohrs parallel aus. Durch eine Doppelspalte drang ein schmales Strahlenbüschel in jede der nebeneinander liegenden Röhren, durchlief dieselbe, traf auf das Objectiv des zweiten Fernrohrs, wurde im Brennpunkt desselben concentrirt und von einem hier normal gegen die Axe des Fernrohrs aufgestellten Metallspiegel so reflectirt, dafs das linke Strahlenbüschel nunmehr auf die rechte Seite, das rechte auf die linke Seite fiel. Nachdem sie den nämlichen Weg rückwärts gemacht hatten, bildeten sie hinter der unter 45° aufgestellten durchsichtigen Glasplatte Interferenzfransen, welche mittelst eines in seinem Brennraume mit Theilstrichen versehenen Oculars beobachtet wurden. Um die Fransen so breit zu erhalten, dafs kleine Bruchtheile einer Fransenbreite gemessen werden konnten, brachte Fizeau vor einer der Spalten eine dicke Glasplatte in geneigter Lage an, so dafs durch den Einflufs der Brechung die Spalten näher zu liegen schienen, als sie in der Wirklichkeit waren. Eine Verschiebung der Fransen durch diese Platte konnte nicht eintreten, da jeder der Strahlen dieselbe einmal, entweder auf dem Hin- oder

(1) Jahresber. f. 1849, 65 u. 66.

Geschwindigkeit des Lichtes in bewegten Körpern.

dem Rückwege durchlaufen mufste. Ueberhaupt war die Compensation aller Einflüsse, welche einen Gangunterschied hätten erzeugen können, vollständig; selbst wenn eine der Röhren mit Wasser gefüllt wurde, verschoben sich die Fransen nicht im Mindesten.

Wurden aber beide Röhren mit Wasser gefüllt und dasselbe durch Compressionspumpen, welche mit den Enden der Röhren in Verbindung standen, in entgegengesetztem Sinn in Bewegung gesetzt, so ging der eine Strahl zweimal auf einer Länge von 1^m,487 *mit* der Bewegung des Wassers, der andere *gegen* dieselbe. Die Geschwindigkeit des Wassers wurde durch die Ausflufsmenge bestimmt. Man beobachtete schon bei einer Geschwindigkeit von 2 Metern eine Verschiebung der Fransen, bei 4 bis 7 Meter Geschwindigkeit konnte dieselbe gemessen werden. Die Zunahme der Lichtgeschwindigkeit im Sinne der Bewegung des Wassers betrug halb so viel, als sie nach der ersten der obigen Hypothesen hätte betragen müssen. Die Verschiebung war 0,46 einer Fransenbreite; die erste Hypothese giebt 0,92, wogegen die dritte (Fresnel'sche) Hypothese eine Verschiebung von 0,40 Fransenbreiten giebt. — Ein ähnlicher Versuch, mit bewegter Luft angestellt, gab durchaus keine merkliche Verschiebung der Fransen. Da die Luft eine Geschwindigkeit von 25 Metern hatte, so würde aus der ersten Hypothese eine Verschiebung von 0,82 Fransenbreiten folgen. Fresnel's Hypothese giebt nur 0,000465, also eine unmerkliche Verschiebung, in Uebereinstimmung mit der Beobachtung. Die Geschwindigkeitsänderung scheint hiernach von dem Brechungsverhältnifs abhängig zu sein.

Nobert's Interferenzspectrum.

Nobert (1) hat ein optisches Präparat beschrieben, welches Zeuge für die aufserordentliche Feinheit und Gleichmäfsigkeit ist, die der genannte Künstler in Theilungen auf Glas erreicht hat, und welches zugleich eine Bestäti-

(1) Phil. Mag. [4] I, 570; Pogg. Ann. LXXXV, 80; Instit. 1852, 7.

gung einiger optischen Gesetze bietet. In die Oberfläche einer Spiegelplatte sind 12 Systeme feiner Linien in den folgenden Abständen eingeritzt:

Nobert's Interferenz-spectrum.

A	0,0003375 Par. Lin.	G	0,0001873 Par. Lin.
B	0,0003063	H	0,0001750
C	0,0002625	I	0,0001625
D	0,0002438	K	0,0001500
E	0,0002250	L	0,0001375
F	0,0002063	M	0,0001281

Die Platte ist an der einen, mit der Theilung parallelen Kante prismatisch angeschliffen, so dafs die schmale Fläche einen Winkel von 72° mit der oberen Fläche bildet; die Theilung ist durch ein feines Deckgläschen geschützt. Bringt man sie in ein 40- bis 50 mal vergröfserndes Mikroscop und läfst das Tageslicht so einfallen, dafs die Strahlen einen Winkel von 18° mit der Glasfläche bilden, indem man zugleich alles fremde Licht abhält, so erscheinen die sieben ersten Systeme in den sieben prismatischen Farben. Die oben angegebenen Werthe der Strichabstände mit dem Cosinus von 18° multiplicirt geben die den prismatischen Farben entsprechenden mittleren Wellenlängen in der Luft. Die fünf letzten Systeme zeigen keine Farben, da die Abstände der Striche hier kleiner als die Wellenlänge des violetten Lichtes sind.

Dreht man die untere Seite der Platte nach Oben, so dafs das Licht nun rechtwinkelig auf die schmale angeschliffene Prismenfläche einfällt und von den Theilstrichen reflectirt wird, so erscheinen alle zwölf Systeme gefärbt, und zwar hat F nun die Farbe angenommen, welche vorher im System A zu sehen war, die Farbe von G correspondirt mit der von B, H mit C u. s. f., M endlich mit G. Das Verhältnifs der Strichbreiten in diesen correspondirenden Systemen ist im Mittel wie 1,53 : 1; so verhalten sich demnach auch die Wellenlängen in der Luft und im Glase, und in der That ist 1,53 der Brechungscoëfficient des angewendeten Glases. Nobert glaubt, dafs die Gleichmäfsigkeit

der Färbung in den Strichsystemen die Richtigkeit der Theilung bis auf 0,000002 Linien beweise.

Interferenz in Fernröhren.

Babinet (1) führt an, dafs Arago bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über das Flimmern der Sterne bemerkt habe, dafs, wenn man vor dem Objectivglas eines Fernrohrs ein Diaphragma von wenigen Centimetern Oeffnung anbringe, man aufser dem hellen Bilde eines Sterns im Brennraume des Objectivs noch in gewissen Abständen von dem Brennraume auf der Axe des Instrumentes eine Anzahl heller und dunkler Punkte wahrnehmen könne. Die Lage dieser Minima und Maxima ist von Babinet aus der Interferenz der durch das Diaphragma dringenden Wellen berechnet worden. Ist f die Brennweite des Objectivs, r der Halbmesser des kreisförmigen Diaphragma's, λ die Wellenlänge des Lichts, ε der Abstand des betreffenden Punktes vom Brennraume, so ist

für die Minima $r^2 \varepsilon = \pm 2 n \lambda f^2$ für die Maxima $r^2 \varepsilon = \pm (2n - 1) \lambda f^2$,

wo n alle ganzen Zahlen bedeuten kann. Babinet giebt weiter an, wie man diese Punkte auch durch eine leichte Construction finden könne, und berechnet, wie grofs der Unterschied ihrer Lage für die verschieden brechbaren Farben sei.

Beugung.

Powell (2) hat Bemerkungen über Brougham's schon früher erwähnte (3) Beugungsversuche mitgetheilt, nach welchen man schliefsen sollte, dafs Schwerd's umfassende Entwickelungen über Diffraction in England nicht so allgemein gekannt sind, als man diefs erwarten dürfte.

Winkelspiegel.

Aus Veranlassung der Bertin'schen Publication (4) hat auch Gallenkamp (5) seine Untersuchungen über die Anzahl der Bilder im Winkelspiegel mitgetheilt. Das Resultat giebt er in folgenden Worten : Bezeichnet man

(1) Compt. rend. XXXIII, 589; Pogg. Ann. LXXXV, 567. — (2) Instit. 1851, 263. — (3) Jahresber. f. 1850, 134. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1850, 137. — (5) Pogg. Ann. LXXXII, 588.

Winkelspiegel.

den Winkel der Spiegel mit φ, und ist $\pi = t\,\varphi + \psi$, wo ψ positiv und kleiner als φ und wo t eine ganze Zahl ist, so erhält man mit Einrechnung des leuchtenden Punktes n Bilder, nämlich :

$n = 2\,t$, oder $n = 2\,t + 1$, oder $n = 2\,t + 2$, oder $n = 2\,t + 3$,

Theilt man den Winkel der beiden Spiegel durch zwei Ebenen, deren jede mit dem nächsten Spiegel den Winkel ψ bildet, in drei Theile, welche man die zwei äufseren und den mittleren Winkel nennt, so ist die Anzahl der Bilder $2\,t + 2$, wenn der Punkt in einem der äufseren Winkel liegt. Liegt er dagegen im mittleren Winkel, so ist die Anzahl der Bilder $2\,t + 1$, wenn $\psi < \frac{1}{2}\,\varphi$, oder $2\,t + 3$, wenn $\psi > \frac{1}{2}\,\varphi$. Liegt der Punkt auf der Grenze zwischen einem äufseren und dem mittleren Winkel, so ist die Anzahl der getrennten Bilder $2\,t + 1$, wenn $\psi < \frac{1}{2}\,\varphi$, und $2\,t + 2$, wenn $\psi > \frac{1}{2}\,\varphi$. In dem Grenzfalle $\psi = 0$ ist n immer $= 2\,t$; in dem Grenzfalle $\psi = \frac{1}{2}\,\varphi$ ist $n = 2\,t + 2$, mit Ausnahme des einen Falles, dafs der leuchtende Punkt von beiden Spiegeln gleich weit entfernt ist, in welchem sich n auf $2\,t + 1$ reducirt.

Ganz die nämlichen Resultate hat auf anderem Wege A. Weifs (1) abgeleitet. Das nämliche Problem ist von Hartmann (2) behandelt worden.

Reflexion an tropfbarflüssigen Körpern.

Die bereits im vorjährigen Bericht (3) erwähnte Arbeit von Jamin über die Veränderungen in Intensität und Phase, welche die beiden Hauptcomposanten eines polarisirten Lichtstrahls bei der Zurückwerfung an tropfbarflüssigen Körpern erleiden, liegt nun vollständiger vor (4). Der Apparat, die Methode und die Folgerungen sind im Wesentlichen die nämlichen, wie in der Untersuchung über Reflexion an starren durchsichtigen Körpern, und wir verweisen daher in diesen Beziehungen auf unsere früheren

(1) Pogg. Ann. LXXXIV, 145. — (2) Grunert's Arch. f. Math. u. Phys. XVIII, 55. — (3) Jahresber. f. 1850, 138. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXXI, 165; Pogg. Ann. Ergzsbd. III, 269; J. Phys. Ausl. I, 396; Phil. Mag. [4] II, 507.

Reflexion an tropfbarflüssigen Körpern.

Mittheilungen (1). Da die reflectirende Oberfläche der Flüssigkeiten horizontal gerichtet war, mufsten die Röhren, welche den polarisirenden Nikol, den Babinet'schen Compensator und den analysirenden Nikol trugen, sich an einem verticalen Theilkreis bewegen; ein besonderer Metallspiegel diente, um dem ersteren Nikol unter diesen Umständen bei jeder Incidenz den horizontal in's Zimmer dringenden Sonnenstrahl zuzuführen.

Die nachfolgende Tafel, welche eine früher mitgetheilte über starre Körper (2) ergänzt, giebt den Ellipticitätscoëfficienten (3), die Hauptincidenz und den Brechungscoëfficienten verschiedener Flüssigkeiten an. Die neben manchen Lösungen beigeschriebenen Zahlen drücken das Gewichtsverhältnifs der Substanz und des Wassers in den Lösungen aus :

	ε	I	n
Positive Substanzen.			
Steinkohlentheer	0,00823	60°30′	1,768
Jodäthyl	283	56 37	1,503
Lavendelöl	250	55 37	1,462
Terpenthinöl	237	55 36	
Amylen	233	56 5	1,487
Anisöl	231	57 12	1,555
Salpeteräther	225	54 37	1,381
Rosmarinöl	223	55 45	1,472
Sternanisöl	216	57 20	1,555
Chlorzink, gesättigt	213	56 34	1,548
Camphron	212	56 30	1,503
Wermuthöl	212	56 15	1,473
Cajeputöl	212	55 51	1,465
Absoluter Alkohol	208	53 38	
Fenchelöl	203	55 59	1,492
Melissenöl	201	56 26	1,480
Kümmelöl	200	56 3	1,489

(1) Jahresber. für 1847 u. 1848, 171; für 1849, 104; für 1850, 138. — (2) Jahresber. f. 1850, 143. — (3) In der Originalabhandlung ist zwar ausdrücklich gesagt, die Tabelle enthalte den Coëfficienten k, wo k^2 das Intensitätsverhältnifs der beiden Hauptcomposanten unter der Hauptincidenz ausdrückt, auch enthält die Tabelle k als Ueberschrift, allein die Zahlen werden im Verlauf der Abhandlung so gebraucht, als wenn sie für den Ellipticitätscoëfficienten ε gälten.

Reflexion an tropfbar-flüssigen Körpern.

	ε	I	n
Positive Substanzen.			
Wachholderöl	0,00200	55°57′	1,479
Pfefferöl	195	46 5	1,490
Copaivaöl	193	56 27	1,498
Quendelöl	191	55 47	1,479
Lorbeeröl	189	56 59	1,540
Nelkenöl	189	56 56	1,535
Benzoëäther	188	56 55	1,503
Bromirte holländische Flüssigkeit	185	56 52	1,532
Oenanthol	183	54 51	1,4119
Camillenöl	174	55 27	1,456
Kampheröl	168	55 48	1,461
Pimentöl	166	56 41	1,531
Sadebaumöl	168	55 45	1,472
Aceton	165	53 55	1,3591
Oxaläther	154	55 45	1,4068
Chloral	154	55 25	1,461
Essigäther	117	53 45	1,367
Essigsaures Methyloxyd	101	53 47	1,359
Neutrale Substanzen.			
Schwefels. Eisenoxyd, 7 : 4	0	55 33	1,458
„ „ 1 : 1	0	55 3	1,431
Glycerin	0	54 42	1,413
Einfach-essigs. Bleioxyd, gesättigt	0	54 3	1,379
Manganchlorür 1 : 2	0	53 29	1,350
Goldchlorid 2 : 13	0	53 18	1,342
Salpeters. Nickeloxydul 1 : 3	0	53 8	1,334
Negative Substanzen.			
Saures chroms. Kali 1 : 6	0,00170	53 24	1,346
Schwefels. Kupferoxyd, gesättigt	171	53 49	1,359
Jodkalium 1 : 4	206	53 25	1,347
Essigs. Kupferoxyd, gesättigt	243	53 6	1,333
Chlorzink 2 : 3	378	54 30	1,401
Platinchlorid 2 : 13	400	53 27	1,349
Salpeters. Uranoxyd	430	53 27	1,349
Chromalaun 1 : 4	514	53 28	1,355
Salpeters. Natron 3 : 2	561	53 24	1,389
Wasser	577	53 7	1,333
Salpeters. Kali, gesättigt	666	53 37	1,357
Basisch-essigs. Bleioxyd, gesättigt	1027	53 27	1,349
Eisenchlorid 1 : 6	1056	53 55	1,372
Chlorzink 1 : 3	1152	53 44	1,371
Schwefels. Natron 1 : 4	0,01383	53 28	1,344

Im Allgemeinen nimmt bei den *positiven* Substanzen auch hier, wie bei den starren Körpern, der Ellipticitätscoëfficient mit dem Brechungsindex ab. Die Flüssigkeiten, welche unter der Hauptincidenz das Licht wirklich

Reflexion an tropfbar-flüssigen Körpern.

geradelinig polarisiren, bei welchen der Phasenunterschied bei diesem Winkel plötzlich von $\frac{\lambda}{2}$ zu λ übergeht (*neutrale* Substanzen), haben Brechungsverhältnisse zwischen 1,33 und 1,45. Doch bemerkt Jamin, dafs seine Methode kein sicheres Urtheil darüber erlaube, ob die Ellipticitäts-coëfficienten wirklich Null, oder nur sehr klein seien. Die *negativen* Substanzen sind ausschliefslich Salzlösungen; einige haben einen höheren Brechungscoëfficienten, als gewisse positiv polarisirende Aetherarten.

Auch ist noch hervorzuheben, dafs von den starren Körpern die positiven einen sehr grofsen, die negativen einen sehr kleinen Ellipticitätscoëfficienten haben, während bei den Flüssigkeiten das Gegentheil stattfindet.

Das folgende Beispiel zeigt, wie mit Zusatz eines Salzes zu Wasser der Brechungscoëfficient und die Haupt-incidenz sich erhöhen, und gleichzeitig der Ellipticitäts-coëfficient aus dem Negativen in's Positive übergeht:

Lösung von salpeters. Kupferoxyd

Verhältnifs von Salz zu Wasser	ε	I	n
Gesättigt	+ 0,00135	55° 40′	1,464
75 : 15	+ 0,0085	55 32	1,457
30 : 15	+ 0,0073	55 12	1,439
15 : 15	— 0,00206	54 27	1,399
15 : 30	— 0,00264	53 48	1,366
Wasser	— 0,00577	53 7	1,333

Nach Cauchy's Entwickelungen ist, wenn ε und ε' die Ellipticitätscoëfficienten beim Uebergang des Lichtes aus Luft in zwei verschiedene brechende Mittel bedeuten, der Ellipticitätscoëfficient ε'' für den Uebergang des Lichtes aus einem dieser Mittel in das andere: $\varepsilon'' = \varepsilon' - \varepsilon$. Jamin hat durch Messung der Reflexionsconstanten an der Berührungsfläche von Glas und Wasser, Glas und Eisenchlorürlösung, Glas und Lavendelöl, und endlich von Wasser und Lavendelöl diese Folgerung auf die Probe gestellt und nicht bestätigt gefunden. Er glaubt defshalb,

dafs eine Einwirkung der Körper aufeinander an der Berührungsfläche stattfinde, deren Einflufs auf die Lichtreflexion von Cauchy nicht in Betracht gezogen worden sei.

Newton'sche Farbenringe.

Wilde (1) hat seinen bereits früher mitgetheilten (2) experimentellen Bestimmungen und Betrachtungen über die Newton'schen Farbenringe nunmehr eine ausführliche Entwicklung der Theorie dieses Phänomens folgen lassen. Die interessante historische Einleitung weist insbesondere darauf hin, wie nahe Hooke schon vor Newton einer richtigen Erklärungsweise gekommen war. — Soweit sich die Wilde'sche Abhandlung auf die zwischen zwei Gläsern im reflectirten und durchgelassenen Lichte entstehenden Ringe bezieht, bietet sie nur in zwei Punkten Eigenthümliches dar. Einmal hat Wilde die, wie er selbst anführt, bereits von Airy (3), jedoch nur im Resultate, mitgetheilten Formeln für die Intensität des reflectirten und durchgelassenen Lichtes, unter Annahme unendlich vieler Reflexionen und Brechungen, begründet. Wenn a die Schwingungsweite des einfallenden, a e diejenige des an einer Oberfläche der Lamelle reflectirten Lichtes bedeutet, so sind nach Airy die Intensitäten J und J' des an einer Lamelle reflectirten und durchgelassenen Lichtes

$$J = \frac{4\,a^2\,e^2 \sin^2 2\pi \frac{d \cos r}{\lambda}}{(1-e^2)^2 + 4\,e^2 \sin^2 2\pi \frac{d \cos r}{\lambda}} \qquad J' = \frac{a^2\,(1-e^2)^2}{(1-e^2)^2 + 4\,e^2 \sin^2 2\pi \frac{d \cos r}{\lambda}}$$

wenn d die Dicke der Lamelle, r den Brechungswinkel innerhalb der Lamelle, und λ die Wellenlänge des homogenen Strahls bedeuten. Wilde leitet diese Formeln ab, indem er die nach Euler entwickelten Reihen

$$\frac{\sin\beta}{1 - 2\,k \cos\beta + k^2} = \sin\beta + k \sin 2\beta + k^2 \sin 3\beta + \ldots$$

$$\frac{1 - k \cos\beta}{1 - 2\,k \cos\beta + k^2} = 1 + k \cos\beta + k^2 \cos 2\beta + k^3 \cos 3\beta + \ldots$$

(1) Pogg. Ann. LXXXII, 18 u. 188. — (2) Jahresber. f. 1850, 144. — (3) Pogg. Ann. XLI, 512.

Newton'sche Farbenringe.

anwendet. Wenn man a zur Einheit nimmt und die höheren Potenzen von e^2 als unbedeutend vernachlässigt, so verwandeln sich jene Ausdrücke in :

$$J = 4 e^2 \sin^2 2\pi \frac{d \cos r}{\lambda}; \qquad J' = 1 - 4 e^2 \sin^2 2\pi \frac{d \cos r}{\lambda}$$

und in dieser Form gebraucht Wilde die Ausdrücke zu seinen weiteren Schlüssen, welche jedoch nur bezüglich des Centralflecks (zwischen $d \cos r = \frac{\lambda}{4}$ und $d = 0$) etwas Eigenthümliches enthalten. Wie in seiner früheren Abhandlung (1), so schliefst Wilde auch hier wieder, dafs, wenn in der Mitte eben Berührung eingetreten sei, dieser Stelle nicht ein Minimum, sondern ein Maximum der Lichtstärke entsprechen müsse, weil hier keine Luftschicht mehr vorhanden und somit der Grund zur Umkehrung der Phase des einen der beiden interferirenden Lichtstrahlen weggefallen sei. Hier herrscht indessen immer noch eine Unklarheit, und auf keinen Fall kann die von Wilde (Fig 4, Taf. I. der citirten Abhandlung) gezeichnete Intensitätscurve der Wahrheit entsprechen. Nimmt man senkrecht einfallendes Licht also :

$$J = 4 e^2 \sin^2 2\pi \frac{d}{\lambda},$$

so erhält man für

$d = \frac{\lambda}{4}$	$d = \frac{\lambda}{8}$	$d = \frac{\lambda}{16}$	$d = \frac{\lambda}{32}$
$J = 4 e^2$	$J = \frac{1}{2}(4 e^2)$	$J = \frac{1}{7}(4 e^2)$	$J = \frac{1}{26}(4 e^2)$

also eine sehr merkliche Intensitätsabnahme nach der Mitte hin. Sollte wegen Verdrängung der Luft bei wirklicher Berührung die obige Intensitätsformel aufhören, anwendbar zu sein, so würde dann gerade nach Wilde's Ansicht das Licht ungehindert durchgelassen und wieder keine Veranlassung zu einem Maximum vorhanden sein. Wo diese Grenze aber eintrete, darüber hat sich Wilde nirgends ausgesprochen.

(1) Vgl. Jahresbericht f. 1850, 146.

Newton'sche Farbenringe.

Zur weiteren Stütze seiner Ansicht führt Wilde die Beobachtung an, dafs eine sehr dünne Seifenblase an ihrem Gipfel vor dem Zerplatzen schwarz erscheine. Da die Tiefe der Schichte in diesem Fall keineswegs Null ist, so gesteht Wilde zu, dafs hier eine Umkehrung der Aetherschwingungen des einen Strahls theoretisch nicht unmöglich sei. Nichtsdestoweniger, bemerkt er weiter, könne hierin die Hauptursache der Schwärze nicht liegen, weil aus der Interferenz aller farbigen Strahlen, nachdem sie alle denselben Weg zurückgelegt haben, ihrer ungleichen Wellenlängen wegen, nicht Dunkelheit oder gar jene tiefe Schwärze resultiren würde. Die Umkehrung der Schwingung, abhängig von der Reflexion an dichterem Aether, kommt indessen für *alle* Farbenstrahlen einem Gangunterschiede von einer halben Wellenlänge gleich, und dieser kann auf eine gewisse Strecke hin, bei der äufserst geringen Dicke der Seifenblase, für keinen Farbenstrahl merklich geändert werden. Die angeführte Beobachtung ist daher vielmehr als ein Argument gegen die Wilde'sche Ansicht zu betrachten. Man darf wohl immer noch als ausgemacht annehmen, dafs die Intensität des Lichtes von $d = \frac{\lambda}{4}$ bis $d = 0$ von $4e^2$ bis zu einem Minimum abnehme. — Der schwarze Fleck im Felde der totalen Reflexion, welchen vor Wilde schon Stokes (1) beobachtet hat, beweist allerdings, dafs die Dunkelheit dieser Stelle darauf beruht, dafs an ihr alles Licht durchgelassen wird.

Wilde erläutert ferner die Beobachtung Arago's, dafs unter dem Polarisationswinkel sowohl die Schwingungen des Lichtes, welches die reflectirten, als desjenigen, welches die durchgelassenen Ringe bildet, rechtwinkelig zur Einfallebene stehen, so wie die Intensitätsverhältnisse der beiden Bilder, welche man von dem Ringsysteme durch ein Kalkspathrhomboëder erhält. — Die Beobachtungen

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 147.

Newton'sche Farbenringe.

Arago's bezüglich der Erscheinungen, welche die Ringe darbieten, wenn man eine Glaslinse auf eine spiegelnde Metallplatte prefst und durch ein Kalkspathrhomboëder oder ein Nikol'sches Prisma sieht, hat Wilde wiederholt und in allem Wesentlichen bestätigt gefunden. So lange der Einfallwinkel kleiner als der Polarisationswinkel, also $i + r < 90^0$, sind die beiden Bilder, welche man mit dem Rhomboëder erhält, gleich gefärbt; sie sind dagegen complementär, wenn $i + r > 90^0$; vorausgesetzt, dafs der Hauptschnitt des Rhomboëders zu der Einfallebene parallel oder rechtwinkelig steht. Unter dem Polarisationswinkel selbst verschwindet das eine Bild.

Wilde erklärt dieses Verhalten daraus, dafs für das in der Einfallebene schwingende Licht, dessen Schwingungsweite nach der Reflexion durch $\frac{\operatorname{tg}(i-r)}{\operatorname{tg}(i+r)}$ gegeben sei, an der Grenze $i + r = 90^0$ ein Zeichenwechsel, entsprechend der entgegengesetzten Schwingungsrichtung, eintrete, während für das rechtwinkelig zur Einfallebene schwingende Licht, dessen Schwingungsamplitude nach der Reflexion durch $\frac{\sin(i-r)}{\sin(i+r)}$ gegeben ist, ein Zeichenwechsel nicht stattfinde. Für das zweite, an der Metallfläche reflectirte Lichtbüschel, auf welches bekanntlich die Fresnel'schen Reflexionsformeln nicht anwendbar sind, nimmt Wilde einen solchen Zeichenwechsel ebenfalls nicht an. Daher bei Ueberschreitung der Grenze $i + r = 90^0$, in dem Bilde, welches durch das in der Einfallebene schwingende Licht erzeugt wird, eine Veränderung des Gangunterschiedes von $\frac{\lambda}{2}$, und hiermit die zu dem andern Bilde complementäre Färbung eintreten mufs. Wilde hält diese Erklärungsweise für richtiger, als die früher von Airy (1) gegebene. Schliefslich verbreitet er sich noch über die Unmöglichkeit, die

(1) Transactions of the Cambr. Phil. Soc. IV, 279; Pogg. Ann. XXVI, 123; XXVIII, 75.

hier besprochenen Erscheinungen nach der Emanations- hypothese abzuleiten.

Newton'sche Farbenringe.

In einer zweiten Abhandlung behandelt Wilde (1) die Interferenzfarben, welche zwischen zwei Glasprismen oder zwischen einem Glasprisma und einer planparallelen Glasplatte sich bilden können. Wilde beschreibt das Phänomen, welches unter Anwendung rechtwinkeliger Glasprismen schon von Airy beobachtet worden (2), als ein sehr prachtvolles. Zwei gleichseitige Glasprismen, in welchen jeder der beiden gleichen Winkel nicht unter 41° und nicht über 81° betragen darf, werden auf den Grundflächen, an welchen jene gleichen Winkel anliegen, möglichst eben abgeschliffen und so gefafst, dafs diese Flächen parallel übereinander liegen und mittelst einer feinen Mikrometerschraube beliebig genähert werden können. — Im *homogenen* Lichte ist das obere Feld der totalen Reflexion von dem unteren dunkeln Felde durch einen nach dem Auge concaven Bogen abgegrenzt. Bei Annäherung der Prismen sinkt diese Grenze herab und es treten gleichzeitig eine Menge paralleler, heller und dunkler Bogen auf, welche das untere dunkle Feld erfüllen, bei fortgesetzter Annäherung der Prismen breiter und weniger zahlreich werden, bis endlich, wie Wilde bemerkt, die ganze Basis des oberen Prisma in gleichmäfsigem homogenem Lichte erscheint, zwar schwächer, als im Felde der totalen Reflexion, jedoch nirgends dunkel oder schwarz. Nur dann, wenn die Prismen noch weiter, über die Entfernung Null hinaus, zusammengeprefst werden, zeige sich in der Nähe der Schraube eine ganz dunkle Parthie, der übrige Theil bleibe hell, weil hier, wegen Biegung der Prismenflächen, wieder Luft dazwischentrete. — Im *freien Tageslichte* ist das Feld der totalen Reflexion von dem unteren dunkeln Feld durch einen blauvioletten Bogen abgegrenzt. Bei zunehmender Annäherung der Prismen treten in der Nähe desselben und

(1) Pogg. Ann. LXXXIII, 541. — (2) Pogg. Ann. XLI, 512.

Newton'sche Farbenringe.

ihm parallel eine Anzahl äufserst feiner weifser Bogen, gesäumt von noch feineren rothen und blauvioletten Rändern, auf. Der blauviolette Grenzbogen sinkt allmälig tiefer, seine Stelle wird durch eine rothe Zone ersetzt; aus den nächsten weifsen Linien entwickeln sich immer mehr die prismatischen Farben, die entfernteren zeigen die Farben von höherer Ordnung, bis endlich nur die Farben : Gelb, Orange, Roth; Violett, Blau, Grün, Gelb, Roth, übrig bleiben, von welchen das unterste Roth indessen nicht rein, sondern mit Blau gemischt ist. Bei einer geringen weiteren Annäherung verschwinden alle Farben, und die letzten Erscheinungen sind die nämlichen, wie bei Anwendung homogenen Lichtes.

Wilde hat eine vollständige Erklärung dieser Erscheinungen gegeben, auf welche wir hier nicht ausführlicher eingehen, da sie im Grunde nur eine Umkehrung des Problems der Newton'schen Ringe enthält. Die Formeln

$$J = 4\,a\,.\sin^2 2\,\pi\,\frac{d\cos r}{\lambda}, \qquad J' = 1 - 4\,a\,.\sin^2 2\,\pi\,\frac{d\cos r}{\lambda},$$

welche die Intensitäten des reflectirten und des durchgelassenen Lichtes ausdrücken, wurden für die Newton'schen Ringe in der Art benutzt, dafs für einen bestimmten Werth von r die Dicken d der Luftschicht aufgesucht wurden, bei welchen J und J' gröfste und kleinste Werthe annehmen. Für das hier besprochene Phänomen sucht man bei gegebener Dicke der Schichte die Werthe von r, für welche J und J' Maxima und Minima werden. Es tritt diefs ein, wenn

$$2\,\pi\,\frac{d\cos r}{\lambda} = \frac{(2\,n+1)\,\pi}{2} \text{ und } 2\,\pi\,\frac{d\cos r}{\lambda} = n\,\pi$$

Wilde berechnet die den Maximis entsprechenden Werthe von r für die Strahlen B, E und H, und zwar für den ersteren Strahl unter den drei Annahmen d = 0,002 Par. Zoll, d = 0,0001 Par. Zoll und d = 0,00002 Par. Zoll, für E und H nur unter der letzten Annahme. Indem er weiter die Brechungscoëfficienten 1,5258; 1,5330; 1,5465 jener Strahlen in

seinen Kronglasprismen zu Grunde legt, findet er die zu r gehörigen Einfallwinkel und die Winkel, unter welchen einem vor dem Prisma befindlichen Auge die Punkte gröfster Lichtstärke erscheinen. Die einem Maximum der nämlichen Ordnung zugehörigen Richtungen liegen auf einer Kegelfläche, und diese wird von der Grundfläche der Prismen nach einem Kreisbogen geschnitten. Alle Resultate der Rechnung stimmen auf das Befriedigendste mit der Beobachtung überein.

Newton'sche Farbenringe.

Für die höchste dunkle Zone ist nach Wilde $2\pi \frac{d \cos r}{\lambda}$ nicht $= 0$ sondern $= \pi$ zu setzen, da für ersteren Werth $r = 90^0$ ist und somit das zur Interferenz erforderliche durchgehende Licht fehlen würde. Auch würde die Lage des ersten dunkeln Bogens danach von d abhängig sein, während doch die Beobachtung das Gegentheil lehrt. Der erste helle Bogen entspreche $2\pi \frac{d \cos r}{\lambda} = \frac{\pi}{2}$ und liege daher aufserhalb des dunkeln Bogens, schliefse sich also unmittelbar an das Feld der totalen Reflexion an. Wenn nirgends mehr ein dunkler Bogen erscheine und zugleich die totale Reflexion aufgehört habe, könne keine Luft mehr zwischen den Prismen befindlich sein; nichtsdestoweniger erscheine das Feld nicht schwarz; es trete dann, weil die Umkehrung der Schwingungen im einen Strahlenbüschel wegfalle, die Intensitätsformel $J = 4\alpha \cos^2 2\pi \frac{d \cos r}{\lambda}$ in Gültigkeit, welche für $d = 0$ eine Intensität 4α gebe. Wilde betrachtet diefs als einen neuen Beweis für seine oben besprochene Ansicht (1), dafs auch das Centrum der Newton'schen Ringe bei dem Abstand Null *hell* erscheinen müsse.

Farben dicker Platten.

Whewell (2) hat Farbenstreifen beobachtet, indem er eine Lichtflamme in den Abstand von einigen Fufsen vor einen bestaubten ebenen Spiegel hielt. Die Farbenbänder stehen senkrecht gegen eine durch das Auge und

(1) Vgl. S. 142. — (2) Phil. Mag. [4] I, 336.

Farben dicker Platten.

die Lichtflamme normal zum Spiegel gelegte Ebene. Stokes (1) hat nachgewiesen, dafs dieses Phänomen in die Reihe derjenigen gehört, welche Newton zuerst beobachtete und mit dem Namen der Farben dicker Platten belegte. Newton hatte Farbenringe beobachtet, indem er Sonnenstrahlen durch eine kreisförmige Oeffnung in einem Schirm auf einen Hohlspiegel mit etwas getrübter Oberfläche fallen liefs. Stokes giebt an, dafs man diese Erscheinung sehr schön erhalte, wenn man einen Hohlspiegel durch einen Ueberzug mit verdünnter Milch trübe und dann eine Lichtflamme vor dem Spiegel im Abstand seiner Brennweite anbringe.

Brechung in sphärischen Flächen.

Bravais (2) theilt die Uebertragung einer unter dem Titel : Dioptrische Untersuchungen, im Jahr 1840 von Gaufs (3) veröffentlichten Arbeit mit, auf deren Inhalt wir hier schon darum nicht näher eingehen, weil sie einer früheren Zeit angehört. Bekanntlich hat Gaufs in dieser Arbeit gezeigt, dafs die Entwicklungen von Cotes, Euler, Lagrange und Möbius über die Brechung von Lichtstrahlen in einer Reihe sphärischer Flächen mit gemeinschaftlicher Axe nichts von ihrer Eleganz verlieren, wenn man, was von jenen Mathematikern nicht geschehen war, die Dicke der Linsen mit berücksichtigt. Die Formeln gestalten sich in diesem Falle noch einfach, wenn man nur solche Strahlen berücksichtigt, welche eine geringe Neigung gegen die Axe haben. Es mag hier bemerkt werden, dafs das nämliche Problem fast gleichzeitig von Bessel (4) und etwas später, mit Beibehaltung der Bessel'schen Bezeichnungen, von Encke (5) und endlich noch von Schleiermacher (6) behandelt worden ist.

(1) Phil. Mag. [4] II, 419; Instit. 1852, 93. — (2) Ann. ch. phys. (3) XXXIII, 259. — (3) Abhandl. der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Bd. I. — (4) Astronomische Nachrichten, XVII u. XVIII. — (5) De formulis dioptricis, Berolini 1844. — (6) Analytische Optik, Darmstadt 1842, insbesondere im fünften Kapitel.

Brechung in sphärischen Flächen.

Gaufs wiefs nach, dafs man die Beziehungen zwischen dem einfallenden und dem durch sämmtliche brechende Flächen gegangenen Strahl am Einfachsten ausdrücken kann, wenn man aus der gegenseitigen Lage und aus der Krümmung jener Flächen, sowie aus der Natur der brechenden Mittel, zunächst die Lage von *vier* Punkten bestimmt. Die beiden ersten, deren Bestimmung man aus der Arbeit von Gaufs selbst entnehmen mufs, sind *Hauptpunkte der ersten und zweiten Art*, die durch diese Punkte normal zur Axe der brechenden Flächen gelegten Ebenen sind *Hauptebenen der ersten und zweiten Art* genannt worden. Der dritte und vierte Punkt liegen da, wo Strahlen, welche parallel mit der Axe auf die erste oder die letzte der brechenden Flächen einfallen, nach ihrem Durchgang durch sämmtliche brechende Flächen die Axe schneiden, und sie sind *Hauptbrennpunkte der ersten und zweiten Art* genannt worden.

Die practisch interessanten Schlufsfolgerungen, welche Gaufs aus seinen Entwicklungen zog, beziehen sich auf die gewöhnlichen achromatischen Objective. Auch macht er darauf aufmerksam, welche Modificationen eintreten, wenn das Flintglas vom Kronglase getrennt wird, wie in den dialytischen Fernröhren.

In einem späteren Aufsatze (1) bemerkt Bravais, dafs man die Anforderung, welche man an ein zu einem astronomischen, terrestrischen oder Galilei'schen Fernrohr verbundenes Linsensystem stelle, gewöhnlich so ausdrücke : Dafs jedes Bündel paralleler Strahlen, welches auf die erste brechende Fläche auftreffe, auch wieder parallel aus der letzten brechenden Fläche austreten müsse. Dabei sei natürlich ein für Fernsehen angepafstes Auge supponirt. Gerade in diesem Falle aber, bemerkt Bravais, fallen die von Gaufs hervorgehobenen vier characteristischen Punkte in's Unendliche; man könne sich also derselben nicht bedienen, um die endliche Richtung des Strahls aus der an-

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXIII, 494.

Brechung in sphärischen Flächen.

fänglichen oder den Ort des Bildes aus dem des Gegenstandes zu bestimmen. Indessen existire ein merkwürdiger Punkt auf der Axe, welcher in diesem Falle die Gaufs'schen vier Punkte ersetzen und zur Lösung des gedachten Problems dienen könne. Dieser Punkt habe die Eigenschaft, dafs, wenn von ihm Strahlen ausgehen, das ganze Linsensystem nur die Divergenz der Strahlen vermehre oder vermindere, ohne übrigens den Divergenzpunkt zu verrücken. Die analytischen Entwickelungen des Verfassers würden durch einen kürzeren Auszug nicht wohl verständlich wiederzugeben sein.

Intensität des Lichtes im Brennpunkt von Linsen und Hohlspiegeln.

Verdet (1) hat die schon früher von Babinet angeregte Schwierigkeit wieder aufgenommen, welche darin liegt, dafs man die Intensität des im Brennpunkt einer Linse vereinigten Lichtes einfach der Fläche der Oeffnung proportional nimmt. Jedes Aethertheilchen in der Oeffnung des die Linse begrenzenden Diaphragma's wird in Bewegung gesetzt; und die Geschwindigkeiten summiren sich einfach zu derjenigen des im Brennpunkt schwingenden Aethers. Da nun die Intensität des Lichtes dem Quadrate dieser Geschwindigkeit proportional ist, so müfste sich dieselbe auch wie das Quadrat der Oeffnungsfläche der Linse verhalten.

Die Schwierigkeit verschwindet, wenn man bedenkt, dafs das Licht, vermöge der Beugung, nicht wieder in einen Punkt zusammen geht, indem man übrigens, was hier nicht zur Frage gehört, von der sphärischen und chromatischen Abweichung absieht. Berechnet man aber die ganze Summe des directen und gebeugten Lichtes, so findet man diese der Flächengröfse des Diaphragma's einfach proportional. Bei allen gebräuchlichen Objectivöffnungen ist zudem der Effect der Beugung zu gering, um der Deutlichkeit der Bilder Eintrag zu thun. Jeder Punkt im

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXI, 489; im Ausz. Compt. rend. XXXII, 241; Instit. 1851, 58; J. Phys. Ausl. II, 218.

Bilde eines leuchtenden Gegenstandes von einiger Ausdehnung enthält aufser dem directen Licht das gebeugte der benachbarten Punkte, also die der Flächenöffnung des Diaphragma's proportionale Menge, und nur die Punkte an der Grenze des hellen Bildes verlieren durch Beugung etwas Licht.

Intensität des Lichtes im Brennpunkt von Linsen und Hohlspiegeln.

Verdet beweist den angeführten Satz zunächst für ein parallelogrammförmiges Diaphragma. Die Publication der analytischen Entwicklungen wäre nicht erforderlich gewesen, da dieselben kein anderes Resultat geben, als die schon längst von Schwerd entwickelten Beugungsformeln. Letztere geben die Intensität des unter einem Winkel d durch eine rechteckige Oeffnung von der Länge b und der Breite c gebeugten Lichtes :

$$J^2 = b^2 c^2 \left\{ \frac{\sin\left(\pi \frac{b}{\lambda} \sin \vartheta\right)}{\pi \frac{b}{\lambda} \sin \vartheta} \right\}^2 \left\{ \frac{\sin\left(\pi \frac{c}{\lambda} \sin \vartheta'\right)}{\pi \frac{c}{\lambda} \sin \vartheta'} \right\}^2$$

Nimmt man nun ϑ und ϑ' nur klein, so dafs sie an die Stelle von sin ϑ und sin ϑ' treten können, und integrirt dann nach ϑ und ϑ' zwischen den Grenzen $+\infty$ und $-\infty$, so erhält man, nach der Formel

$$\int_{-\infty}^{+\infty} du \frac{\sin^2 u}{u^2} = \pi$$

nunmehr $\Sigma (J^2) = bc\, \lambda^2$, also die Gesammtintensität proportional der ersten Potenz der Flächengröfse der beugenden Oeffnung. Verdet mag wohl die Schwerd'schen Formeln nicht gekannt haben, da er durch längere Entwicklungen noch den Fall zweier und mehrerer rechteckiger Oeffnungen behandelt.

Ragona-Scinà (1) kommt auf die Longitudinalstreifen im prismatischen Farbenbilde zurück (2), um zu zeigen, dafs es Interferenzstreifen seien, erzeugt durch die

Längsstreifen im Sonnenspectrum.

(1) Pogg. Ann. LXXXIV, 590; Phil. Mag. [4] III, 347. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 198; Jahresber. f. 1849, 115.

Längsstreifen im Sonnenspectrum.

Strahlen, welche, durch eine angewendete Linse convergent gemacht, auf der Projectionsfläche theilweise übereinanderfallen. Ohne Linse habe man auch keine Längsstreifen. Dagegen entstünden in jedem, auch nicht prismatischen Bilde eines glänzenden Gegenstandes durch eine Linse Interferenzlinien. — Es ist wahrscheinlich, dafs G. Kefsler (1) die wahre Ursache dieser von Ragona-Scinà gesehenen Linien in dem von aufserhalb des Zimmers befindlichen Gegenständen durch die Linse entworfenen Bilde erkannt hat.

Frauenhofer's Linien.

Broch (2) theilt mit, dafs, wenn man ein gutes Flintglasprisma in den Abstand des deutlichen Sehens von einer mit Sonnenlicht erleuchteten Spalte bringt und das Auge dicht hinter das Prisma hält, man einen grofsen Theil der dunkeln Linien des Spectrums mit unbewaffnetem Auge sieht. Er giebt ferner an, welche Mittel er angewendet hat, um die von Fraunhofer ausgewählten und bezeichneten Linien unter den übrigen zu erkennen.

Farbennomenclatur.

Chevreul (3) hat der französischen Academie angezeigt, dafs es ihm nun gelungen ist, eine Farbenhalbkugel darzustellen, welche 14421 Farbentöne nach den von ihm entwickelten (4) Grundsätzen enthält.

Prismatische Zerlegung des electrischen Lichtes.

Masson (5) hat in einer Fortsetzung seiner Arbeiten über electrische Photometrie (6) das prismatische Farbenbild des electrischen Lichtes studirt. Er führt an, dafs Fraunhofer (7) zuerst glänzende Linien im Spectrum des electrischen Funkens wahrgenommen und dafs Wheatstone (8) gefunden habe, dafs die Zahl und der Ort dieser Streifen je nach dem Stoffe der Kugeln, zwischen welchen der Funken überschlage, veränderlich sei. Wheat-

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 364. — (2) Pogg. Ann. Ergzsbd. III, 311, aus Nyt Magazin f. Naturvidenskaberne IV. — (3) Compt. rend. XXXII, 693; Dingl. pol. J. CXXI, 367; Instit. 1851, 155. — (4) Moyen de définir et de nommer les couleurs d'après une méthode rationelle et expérimentale, par Chevreul; ferner : La loi du contraste simultané des couleurs. — (5) Ann. ch. phys. [3] XXXI, 295; J. Phys. Ausl. II, 68; im Ausz. Compt. rend. XXXII, 127; Instit. 1851, 41. — (6) Jahresber. f. 1850, 236. — (7) Verhandl. der Münchener Academie, V. — (8) Report of the British association for the advancement of science, 1835.

stone habe daraus geschlossen, dafs der Funke aus losgerissenen und glühenden Metalltheilchen gebildet sei.

Prismatische Zerlegung des electrischen Lichtes.

Masson fand es zweckmäfsig, die Funken, anstatt unmittelbar aus einer Electrisirmaschine, aus einem Condensator zwischen einem vertical gestellten Funkenmikrometer überschlagen zu lassen. Die Polkugeln waren alle von gleichem Durchmesser und konnten leicht gewechselt werden. Das Spectrum wurde durch ein Guinand'sches Flintglasprisma erzeugt, welches auf einem Babinet'schen Goniometer mit enger Spalte aufgestellt war. — Die glänzenden Linien, welche das Farbenbild des in der Luft überschlagenden electrischen Funkens enthält, erscheinen leicht so intensiv, dafs man sie nicht für farbig, sondern für weifs hält. Wird das Licht gemäfsigt, so treten die eigenthümlichen Farben auf schwächerem Grunde hervor. Der Ort der Streifen ist von der Intensität des Funkens unabhängig. Despretz (1) hat die nämliche Bemerkung bezüglich des Funkens der galvanischen Säule gemacht.

Das Violett im Farbenbilde des electrischen Funkens erschien meist sehr schwach, konnte aber durch Erhöhung der Funkenintensität in erweitertem Mafse sichtbar gemacht werden. Eine Erweiterung des Farbenbildes nach der rothen Seite hin gelang dagegen nie. Masson fand zwar auch die hellen Striche je nach der Substanz der Polkugeln in anderer Lage und Zahl, und er giebt Abbildungen der Spectra für verschiedene Substanzen; einige Streifen indessen, welche im Folgenden mit α, β, γ, δ bezeichnet sind, blieben nie aus. In dem Prisma von 60° brechendem Winkel, in welchem der Strahl D den Brechungscoëfficient 1,715 und die kleinste Ablenkung 58°,02 hat, betrugen für den zwischen Kohle, Cadmium, Antimon, Wismuth, Blei, Zinn, Eisen und Zink übergehenden Funken die kleinsten Ablenkungen der genannten vier Streifen

(1) Compt. rend. XXXI, 419.

Prismatische Zerlegung des electrischen Lichtes.

$\alpha = 57^{\circ}\ 22'$ $\beta = 57^{\circ}\ 50'$ $\gamma = 58^{\circ}\ 27'$ $\delta = 59^{\circ}\ 46'$

mit nur kleinen Abweichungen. Masson glaubt, dafs diese constanten Streifen zur Bestimmung von Brechungscoëfficienten dienen können, sowie auch das electrische Licht an der Stelle von Sonnenlicht zu optischen Experimenten angewendet werden könne, da es sich wie natürliches Licht verhalte und keine Spur von Polarisation zeige.

Um das electrische Licht im luftverdünnten Raume und in verschiedenen Gasen zu studiren, liefs Masson die Polenden des Condensators luftdicht durch die Wände einer Glasglocke gehen, welche mit einer Luftpumpe und mit Gasentbindungsapparaten in Verbindung gesetzt war. — Bei Verdünnung der Luft verschwanden die Farben allmälig vom violetten Ende aus. Zwischen Kupferpolen waren bei 5 Millimeter Luftdruck durch das Fernrohr nur noch die hellen Streifen auf dunklem Grund und noch ein wenig von dem rothen Lichte zu erkennen. Der Funke selbst war purpurroth, und bei Betrachtung des Spectrums mit blosem Auge sah man auch die Farben noch, welche nur zu schwach waren, um die Vergröfserung durch das Fernrohr zu ertragen. Bei 13 Centimeter Druck war alles Roth, wenig Blau und kaum noch Violett sichtbar. Die Streifen zeichneten sich sehr scharf ab, sie blieben übrigens bei jedem Verdünnungsgrad der Luft unverändert an ihrer Stelle.

Durch Wiederholung der Versuche Davy's (1) über das electrische Licht im leeren Raum, durch vielfache Bemühungen, die Electricität einer Maschine oder einer Leydner Batterie durch die barometrische Leere zu entladen, gelangte Masson zu den folgenden Sätzen : 1) die Electricität vermag nicht durch den absolut leeren Raum zu strömen; 2) es ist vielmehr immer die Gegenwart wägbarer Materie hierzu erforderlich; 3) die Natur und Dichte der

(1) Ann. ch. phys. [2] XX, 168.

wägbaren Materie hat einen entschiedenen Einfluſs auf die Leichtigkeit, womit die Entladung der Electricität von Statten geht; bei gleicher Spannung strömt dieselbe durch die Boyle'sche Leere, während sie durch die Toricelli'sche Leere zurückgehalten wird; 4) es ist möglich, daſs, wie Davy annahm, die Repulsivkraft zwischen den Theilchen an der Oberfläche eines electrisirten Körpers groſs genug wird, um einzelne derselben loszureiſsen, und daſs diese Theilchen dann die Atmosphäre bilden, durch welche der electrische Strom sich entladet.

Prismatische Zerlegung des electrischen Lichtes.

Der blasse phosphorische Lichtschein, welchen Masson erhielt, wenn er den Condensator durch die barometrische Leere, in welcher die Quecksilberdämpfe durch Temperaturerniedrigung verdünnt waren, sich entladen lieſs, gab bei prismatischer Zerlegung nur schwache, durch das Fernrohr nicht mehr sichtbare Farben. Die zahlreichen hellen Streifen waren zwar schwach, aber doch noch deutlich sichtbar.

Im Wasserstoffgase zeigte der Funke das nämliche Ansehen, wie in verdünnter Luft. Die prismatische Zerlegung von Funken, welche Masson durch tropfbare Flüssigkeiten, wie durch Terpentinöl, Wasser, Alkohol und Aether, durchschlagen lieſs, gab keine Spur von hellen Streifen zu erkennen. Masson schlieſst, daſs der Funke nicht aus der durch Zusammendrückung materieller Substanzen entbundenen Hitze erklärt werden könne, weil er dann im Wasserstoffgase so hell sein müsse, wie in Luft von gleicher Spannung, und weil er in den tropfbaren Flüssigkeiten nicht entstehen würde; ferner könne der Funke auch nicht allein auf Uebertragung starrer Theile zwischen den Polen beruhen, weil er dann wiederum in Wasserstoffgas und in Luft gleich intensiv ausfallen würde. Masson ist dagegen der Ansicht, der Funke werde hervorgebracht durch den Strom, welcher sich durch materielle Theile fortpflanze und dieselben in der nämlichen Weise erhitze, wie der galvanische Strom einen Metalldraht; die Theilchen starrer Materie,

Prismatische Zerlegung des electrischen Lichtes.

welche in glühendem Zustande von den Polen übergehen, bringen die hellen Streifen im Spectrum hervor. Im Spectrum eines galvanisch glühenden Platindrahtes (1) wurden keine hellen Streifen beobachtet; ebensowenig in dem zwischen Graphitspitzen übergehenden Lichte, so lange die glühenden Kohlenspitzen selbst dem Spectrum das Licht gaben. Wurden die Spitzen weiter auseinandergerückt, so dafs nur der Lichtbogen seine Strahlen auf das Prisma sandte, so traten sehr glänzende Streifen auf. — Das Licht, welches zwischen den Polenden der galvanischen Batterie in tropfbaren Flüssigkeiten sichtbar wird, zeigt bei prismatischer Zerlegung ebensowenig helle Streifen, wie der Funke der Maschinenelectricität unter den nämlichen Umständen.

Theorie der doppelten Strahlenbrechung.

Cauchy's Entwickelungen für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ebener Wellen in einem doppelbrechenden Körper, welche aus den Grundgleichungen der Mechanik abgeleitet sind, führen zu einem Widerspruch mit Fresnel's Theorie der doppelten Strahlenbrechung. Sie geben das Resultat, dafs ebene Wellen, deren Schwingungen rechtwinkelig auf einer Elasticitätsaxe stehen, sich mit der nämlichen Geschwindigkeit fortpflanzen, wie übrigens die ebene Welle gerichtet sei; während die Fortpflanzungsgeschwindigkeit mit der Lage der ebenen Welle sich ändert, wenn die Schwingungen einer Elasticitätsaxe parallel gerichtet sind. In einem einaxigen Krystall müfsten danach die Schwingungen des aufserordentlichen Strahls rechtwinkelig zum Hauptschnitt, die des ordentlichen Strahles im Hauptschnitt erfolgen, also die Schwingungen überhaupt der Polarisationsebene parallel gerichtet sein. Fresnel ging stets von der Ansicht aus, dafs die Schwingungen eines polarisirten Strahles rechtwinkelig auf der Polarisationsebene stehen; und auch Cauchy (2) hat diese Ansicht vollständig adoptirt. — Beer (3) hat nun gezeigt,

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 161. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1849, 106. — (3) Phil. Mag. [4] II, 297; Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 347.

dafs die oben erwähnten Entwickelungen Cauchy's durch eine Vernachlässigung von Gliedern, welche er für vollkommen erlaubt hält, so eingerichtet werden können, dafs die Fresnel'schen Constructionen sich ungezwungen daraus ergeben. Die mathematischen Deductionen gestatten nicht wohl eine Mittheilung im Auszug.

Theorie der doppelten Strahlenbrechung.

Innere konische Refraction.

Beer (1) hat eine nähere Entwickelung der Schwingungsrichtungen der einzelnen Strahlen gegeben, welche das kegelförmige Büschel der inneren konischen Refraction bilden. Wenn ein dünner Strahl unpolarisirten Lichtes rechtwinkelig auf die ebene Fläche einer senkrecht zu einer optischen Axe geschnittenen Arragonitplatte fällt, so löst er sich in ein kegelförmiges Büschel mit dunkler Mitte auf. Die zweite Fläche der Arragonitplatte schneidet diesen Lichtkegel nach einem Kreise; Ein Punkt a im Umfang desselben gehört dem Strahle an, welcher in Richtung der optischen Axe den Krystall durchdrungen hat, und die Schwingungen dieses Strahles tangiren den Kreis. Die Schwingungsrichtung jedes anderen Strahles findet man, wenn man den ihm zugehörigen Punkt im Umfang des Kreises mit dem Punkt a verbindet. — Läfst man, anstatt eines gewöhnlichen, einen polarisirten Lichtstrahl in der oben bezeichneten Richtung einfallen, so erhält man nicht etwa den einzigen Strahl des kegelförmigen Büschels, dessen Schwingungsrichtung derjenigen des einfallenden Strahles parallel ist, sondern man erhält ebensoviel Strahlen und diese in allen jenen Azimuten schwingend, als wenn man gewöhnliches Licht hätte einfallen lassen. Während aber in diesem Fall die Intensität des Lichtes auf dem ganzen Umfang des Kreises gleichbleibt, so ist sie bei Anwendung eines polarisirten Strahles da am gröfsten, wo die Schwingungsrichtung im Krystall mit derjenigen des einfallenden Strahles parallel ist; sie nimmt von da nach beiden Seiten hin gleichmäfsig ab, und wird an dem diametral gegenüberliegenden Punkte Null.

(1) Pogg. Ann. LXXXIII, 194.

Innere konische Refraction.

In einer zweiten Arbeit (1) ermittelt Beer die Intensität und Schwingungsrichtung an allen Punkten des Lichtringes, in welchen ein cylindrisches Lichtbüschel aufgelöst wird, dessen kreisförmiger Querschnitt schon eine im Verhältnifs zum Kreise der konischen Refraction merkliche Gröfse hat. Sind r und R die Halbmesser beider Kreise, so giebt die innere kegelförmige Brechung einen hellen Ring mit dunkler Mitte nur, so lange $r < R$. Aber auch für die Fälle $r = R$ und $r > R$ giebt Beer die mathematische Entwickelung der Intensität und Schwingungsrichtung, welche wir hier im Einzelnen nicht mittheilen können. Ist das einfallende Licht polarisirt, so sind es auch sämmtliche Strahlen des kegelförmigen Büschels; die Intensität verhält sich ähnlich, wie im Falle eines dünnen Büschels. Besteht der einfallende Strahl aus gewöhnlichem Lichte, so sind die Strahlen des kegelförmigen Büschels theilweise geradelinig polarisirt, die Intensität ist auf dem ganzen Ringe gleich.

Im Vorhergehenden war stets homogenes Licht vorausgesetzt. Bei Anwendung von weifsem Licht sei die Arragonitplatte z. B. rechtwinkelig auf die Axe des Strahles B im Roth geschnitten, so wird dieser Strahl sich in einen rothen Ring auflösen; alle übrigen Farbenstrahlen werden in zwei Strahlen zerlegt, welche in der Ebene der Axen auseinandergehen. Der eine Strahl jeder Farbe geht in der Richtung des auffallenden Lichtes fort; zusammen bilden sie um den Punkt a des rothen Kreises, in welchem die Axe B endigt, einen Fleck von einer zu B complementaren Färbung. Die zweiten Strahlen der einzelnen Farben bilden mit der Normalen zur Platte (also auch mit der Axe B) folgende Winkel:

B	C	D	E	F	G	H
1°51′3″	1°51′32″	1°52′50″	1°54′29″	1°57′25″	1°58′38″	2°0′59″

also dem Punkt a gegenüber ein feines Farbenspectrum,

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 67.

dessen Elemente Lichtkreise vom Durchmesser des einfallenden Lichtbüschels sind. — Beer bemerkt übrigens, dafs die einzelnen Folgerungen nur äufserst schwierig durch Beobachtung nachzuweisen sein möchten.

Innere konische Refraction.

Noch theilt Beer die Oeffnung des Strahlenkegels der inneren konischen Refraction in der Ebene der optischen Axen für einige Krystalle mit, deren Brechungsindices bekannt sind :

	B	C	D	E	F	G	H
Arragonit	1°51′ 3″	1°51′30″	1°52′ 4″	1°54′59″	1°57′ 5″	2° 0′39″	2° 4′ 3″
Topas	0°16′46″	0°16′41″	0°16′52″	0°16′58″	0°16′48″	0°16′54″	0°16′41″

Für den mittleren Strahl im Salpeter beträgt die Oeffnung 0°50′48″, im Anhydrit 0°59′20″. — Mit Zugrundelegung der Rudberg'schen Brechungscoëfficienten hat Beer aufserdem noch den Winkel der scheinbaren und der wahren optischen Axen im Arragonit und Topas für die sieben Hauptstrahlen, ferner, nach den Miller'schen Messungen, den Axenwinkel im Salpeter und Anhydrit berechnet.

Analysator für elliptisch polarisirtes Licht.

Stokes (1) benutzt, um die Elemente von elliptisch polarisirtem Licht zu bestimmen, ein Gypsplättchen von dem Verzögerungsraum einer Viertelwelle, und ein Nikol'sches Prisma. Das Gypsblättchen ist in eine mit Kreistheilung versehene ringförmige Scheibe gefafst, welche sich innerhalb eines vertical aufgestellten und mit Nonien versehenen festen Ringes dreht. Nach Vorn hat die Scheibe einen cylindrischen Ansatz, um welchen sich eine Fassung mit zwei Nonien dreht, welche das Nikol'sche Prisma trägt. Mittelst der Gypsplatte wird das elliptisch polarisirte Licht in geradelinig polarisirtes verwandelt, welches dann mittelst des Nikols ausgelöscht wird. Offenbar kann diesen Bedingungen in zwei Lagen genügt werden. Sind R und R′ die Ablesungen an den festen, r und r′ die Ablesungen an den beweglichen Nonien in jenen beiden Lagen, J und i die

(1) Phil. Mag. [4] II, 420; Pogg. Ann. Ergzsbd. III, 475; Instit. 1851, 264; 1852, 93.

Analysator für elliptisch polarisirtes Licht.

Azimute der grofsen Axe der Ellipse und der Hauptebene des Prisma gegen eine in der Scheibe angenommene feste Ebene, ω der Winkel, dessen Tangente dem Verhältnifs der Axen der Ellipse gleich ist, ϱ der (mit der Farbe veränderliche) Unterschied in der Verzögerung der beiden durch die Platte gehenden und rechtwinkelig zu einander polarisirten Strahlen, ausgedrückt im Winkelmafs, wobei $\lambda = 360^0$, so ist nach Stokes:

$$J = \tfrac{1}{2}(R + R') \qquad i = \tfrac{1}{2}(r + r')$$

$$\cos 2\,\omega = \frac{\sin(r' - r)}{\sin(R' - R)} \qquad \cos \varrho = \frac{tg(r' - r)}{tg(R' - R)}$$

Stokes giebt die Genauigkeit der Messung im Azimut der Axe etwa auf $\frac{1}{4}$ Grad, im Axenverhältnifs auf 3 bis 4 Tausendtel, im Werthe von ϱ auf etwas mehr als ein Tausendtel einer Undulation an.

Ein anderes Polariscop für geradelinig, kreisförmig und elliptisch polarisirtes Licht ist von Bravais (1) angegeben worden. Es besteht aus einer Glimmerplatte von $0^{mm},11$ oder $0^{mm},22$ Dicke, welche den empfindlichen Farbenton zeigt, und einem Nikol'schen Prisma. Die Glimmerplatte ist durch die Mitte des Gesichtsfeldes getheilt und die eine Hälfte gegen die andere um einen rechten Winkel gedreht, so dafs die Richtungen gleicher Elasticität des Aethers in beiden Hälften ebenfalls rechte Winkel mit einander bilden. Der Hauptschnitt des Nikols mufs mit den in der Ebene des Glimmers liegenden Elasticitätsaxen einen Winkel von 45^0 bilden. Wird dann der Apparat so nach einem polarisirten Strahl gerichtet, dafs der Hauptschnitt mit der Schwingungsrichtung einen rechten Winkel macht, so hat die Uebergangsfarbe ihre gröfste Intensität. Sobald nun der Polarisationszustand im Geringsten elliptisch wird, steigt die eine Plattenhälfte in der Reihe der Farben, die andere sinkt um ebensoviel. Bravais hat mit seinem Polariscop die leisesten Spuren von Doppelbrechung wahr-

(1) Compt. rend. XXXII, 112; Instit. 1851, 76; J. Phys. Ausl. II, 112.

genommen, wie sie z. B. in einem homogenen Glaswürfel allein durch den Druck mit den Fingern hervorgerufen wird. Durch Einschaltung eines Glimmerblatts von ein Viertel Welle Gangunterschied für die mittleren Farbenstrahlen, welches in seiner Ebene gedreht und dessen Azimut gemessen werden konnte, oder zweier Babinet'schen Quarzcompensatoren, deren einer durch eine Mikrometerschraube sich verschieben liefs, konnten die Gangunterschiede zweier rechtwinkelig zu einander polarisirten Strahlen compensirt und gemessen werden. Bravais beobachtete die Zunahme der Doppelbrechung in einem Glaswürfel bei einer allmäligen Steigerung des Druckes von 0 bis 29 Kilogramm. Die optische Wirkung der Compression nahm nicht eben so schnell zu, als die Compression selbst.

Analysator für elliptisch polarisirtes Licht.

Optische Eigenschaften isomorpher Körper.

Sénarmont (1) hat eine eben so interessante als umfassende Arbeit über die optischen Eigenschaften isomorpher doppelbrechender Körper ausgeführt. In den einleitenden Bemerkungen sagt Sénarmont, dafs man die Doppelbrechung bis jetzt mehr von der geometrischen, als der physikalischen Seite aufgefafst worden habe, und eine Vergleichung der doppelbrechenden Eigenschaften geometrisch ähnlicher, der Zusammensetzung nach aber verschiedener Körper nicht ausgeführt worden sei. Er stellte sich daher die Aufgabe, für eine gröfsere Anzahl isomorpher Gruppen die characteristischen Brechungscoëfficienten (bei den optischeinaxigen Körpern *zwei*, bei den optisch zweiaxigen *drei*, nämlich der Strahlen, deren Schwingungen nach den Elasticitätsaxen gerichtet sind), oder, wo diefs nicht möglich sei, den Winkel der optischen Axen und die Lage der Mittellinie gegen die Krystallflächen, sowie die positive oder negative Natur (2) der Krystalle zu bestimmen. Bei

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXIII, 391; Pogg. Ann. LXXXVI, 35; im Ausz. Compt. rend. XXXIII, 447; Instit. 1851, 363. — (2) Ein einaxiger Krystall heifst positiv oder negativ, je nachdem die optische Axe in die Richtung der kleinsten oder gröfsten Elasticität des Aethers fällt. Bei

Optische Eigenschaften isomorpher Körper.

einaxigen Krystallen beobachtete er zu diesem letzteren Zwecke die Veränderungen, welche die Farbenringe im polarisirten Lichte durch das Einschieben eines Glimmerblattes von ¼ Wellenlänge Gangunterschied erlitten. Waren die Ringe zu weit, um übersehen werden zu können, so beobachtete Sénarmont die Farbenänderung, welche eine mit dem empfindlichen Tone gefärbte Gypsblatte erfuhr, wenn der senkrecht zur Axe geschnittenen Platte im Polarisationsapparat gegen das einfallende Licht eine schiefe Neigung gegeben wurde. — Die Brechungscoëfficienten optisch zweiaxiger Krystalle konnten nur in den wenigsten Fällen gemessen werden. Die Richtung der Elasticitätsaxen in den rhombischen Krystallen fällt mit den Krystallaxen selbst zusammen. In den Krystallen des monoklinometrischen Systems ist eine Elasticitätsaxe stets nach der Orthodiagonale gerichtet. Um die Richtung der beiden andern Elasticitätsaxen auszumitteln, kittete Sénarmont zwei Krystalle mit zwei zur Orthodiagonale parallelen Flächen, übrigens in umgekehrter Lage, aufeinander, und schliff an diesen Zwilling zwei parallele, zur Orthodiagonale normale Flächen an. Diese mufsten die zwei andern Elasticitätsaxen enthalten, und der Winkel 2α zweier entsprechenden Axen in den beiden Krystallindividuen war doppelt so grofs, als der Winkel jeder Axe mit der Fläche, an welcher die Krystalle aufeinander lagen. Indem Sénarmont diejenigen Lagen für die beiden Krystalle aufsuchte, in welchen polarisirtes Licht durchgehen konnte, ohne in seiner Schwingungsrichtung geändert zu werden, konnte er den Winkel 2α messen. Bezüglich anderer sinnreicher Methoden, welche Sénarmont anwendete, um die Neigung der optischen Axe und der Mittellinie gegen die Krystallflächen auszumitteln, verweisen wir auf die Abhandlung. Den Character

zweiaxigen Krystallen bezieht man die Benennung auf den Character der Halbirungslinie des spitzen Winkels der optischen Axen. Der Krystall ist positiv oder negativ, je nachdem diese Linie mit der Richtung der kleinsten oder gröfsten Elasticität zusammenfällt.

der Elasticitätsaxen fand der genannte Physiker durch Compensation der Platten mit schwach prismatisch und parallel der Axe geschnittenen Quarzplatten.

Optische Eigenschaften isomorpher Körper.

Im Folgenden theilen wir die wichtigsten Resultate mit, soweit sich dieselben, ohne allzu ausführlich zu werden, angeben lassen.

Optisch einaxige Krystalle.

Quadratisches System. a) Für Krystalle der Gruppe $MO,RO_5 + 2HO$ erhielt Sénarmont folgende Resultate :

	Brechungsverhältnisse	
	Ordentl. Strahl	Aufserordentl. Strahl
Saures phosphors. Kali	1,507	1,468
„ „ Ammoniak	1,515	1,476
Saures arsens. Kali	1,591	1,536
„ „ Ammoniak	1,577	1,524

Diese vier Körper verhalten sich daher optisch negativ.

b) Aus der Gruppe : MCl, CuCl + 2 HO untersuchte Sénarmont Chlorkupferkalium und Chlorkupferammonium, und fand sie beide optisch negativ. Das letztere Salz ergab die Brechungsverhältnisse 1,744 und 1,724.

Hexagonales System. c) Von der Gruppe : Kohlensaurer Kalk, salpetersaures Natron und schwefelsaures Kali, sind die ersteren in optischer Beziehung hinreichend bekannt. Der Isomorphismus des letzteren Salzes, welches sich, im Gegensatz zu den andern, optisch positiv verhält, ist nach Sénarmont nicht als ausgemacht anzusehen. Die beiden characteristischen Brechungscoëfficienten dieses Salzes ergaben sich zu 1,493 und 1,501.

d) Von der Gruppe: $MO, S_2O_5 + 4 HO$ verhielten sich der unterschwefelsaure Kalk und der unterschwefelsaure Strontian negativ, das unterschwefelsaure Bleioxyd positiv.

Optisch zweiaxige Krystalle.

Rhombisches System. e) Von der Gruppe : $MO, RO_3 + 7 HO$, verhalten sich die schwefelsaure Magnesia, das schwefelsaure Zinkoxyd und die chromsaure Magnesia sämmtlich optisch negativ. Die Ebene der optischen Axen läuft

Optische Eigenschaften isomorpher Körper. der Basis des rhombischen Prisma und die Mittellinie der grofsen Diagonale dieser Basis parallel. Der mittlere der drei characteristischen Brechungscoëfficienten, der äufsere ($2\alpha'$) und der innere (2α) Axenwinkel sind die folgenden :

	n	α'	α
Schwefels. Magnesia	1,456	56° 56′	38° 14′
Schwefels. Zinkoxyd	1,484	64° 18′	44° 2′

f) In der Gruppe : Salpeter, Arragonit, kohlensaures Bleioxyd, ist für die beiden ersten die Ebene der optischen Axen parallel der grofsen Diagonale der Basis und der Axe des rhombischen Prisma's; beim kohlensauren Bleioxyd fällt die Ebene der optischen Axen mit dem brachydiagonalen Hauptschnitt zusammen. Die Mittellinie ist bei sämmtlichen der Prismenaxe parallel; sie sind alle drei optisch negativ. Die Brechungscoëfficienten des Salpeters sind von Miller, die des Arragonits von Rudberg gemessen worden.

g) In der Gruppe : Schwefelsaurer Baryt, schwefels. Strontian, schwefels. Bleioxyd, fällt die Ebene der optischen Axen mit dem brachydiagonalen Hauptschnitt zusammen, die Mittellinie ist der kurzen Diagonale parallel, die Krystalle sind sämmtlich optisch positiv. — Anhydrit, welcher mit kleinen Mengen schwefels. Baryt und Strontian zusammenkrystallisiren kann, hat die Ebene der optischen Axen im makrodiagonalen Hauptschnitt, die Mittellinie der langen Diagonale parallel und ist optisch negativ. Seine Brechungscoëfficienten sind von Miller (1) gemessen.

h) In der Gruppe : Schwefelsaures Kali und chromsaures Kali, fällt die Ebene der optischen Axen mit dem makrodiagonalen Hauptschnitt, die Mittellinie mit der Makrodiagonale zusammen. Der erste Krystall ist positiv, der zweite negativ. Aufserdem fand Sénarmont die folgenden Zahlenresultate :

	n	α'	α
Schwefels. Kali	1,494	100° 52′	66° 54′
Chroms. Kali	1,722	92° 20′	49° 32′

(1) Pogg. Ann. LV, 525.

Die Dispersion der optischen Axen ist bei dem letzteren Salze sehr stark; die isochromatischen Curven sind nach Aufsen orange, nach Innen grünlich gefärbt.

Optische Eigenschaften isomorpher Körper.

i) Das rechts- und das linksweinsaure Natron-Kali (1) harmoniren bezüglich der doppelbrechenden Eigenschaften auf das Vollständigste. Die Ebene der optischen Axen fällt in den brachydiagonalen Hauptschnitt, die Mittellinie ist der Prismenaxe parallel, die Krystalle sind negativ. Dieses letztere Resultat, welches einer früheren Bestimmung von Brewster widerspricht, hat Sénarmont auf mehrere verschiedene Arten festgestellt, welche er näher beschreibt. Die Winkel der optischen Axen fand Herschel zu 76° für die rothen, zu 56° für die violetten Strahlen, den mittleren der drei Hauptbrechungscoëfficienten für die rothen Strahlen = 1,4929, für die violetten = 1,4985. Sénarmont glaubt, dafs Herschel die Axenwinkel etwas zu klein gefunden habe.

k) Die optischen Eigenschaften des rechts- und des linksweinsauren Natron-Ammoniaks harmoniren zwar untereinander eben so vollständig, sie weichen aber von denjenigen der vorher gedachten Doppelsalze ab. Die Ebene der optischen Axen fällt mit dem makrodiagonalen Hauptschnitt, die Mittellinie mit der Prismenaxe zusammen; die Divergenz der Axen ist kleiner, die Dispersion derselben ungefähr eben so grofs, als bei den vorigen Salzen. Die Ammoniaksalze sind optisch negativ. Es ergaben sich die folgenden Zahlenwerthe :

	Mittlerer Brechungscoëfficient
Rechtsweins. Natron-Ammoniak	1,495
Linksweins. „ „	1,490

	Scheinbarer Axenwinkel	Wahrer Axenwinkel
Rothe Strahlen	100°	62°
Violette Strahlen	70°	46°

Monoklinometrisches (schief-rhombisches) System. l) Die Rechts- und die Linksweinsäure haben durchaus gleiche dop-

(1) Rechts- und Linksweinsäure werden hier die Säuren genannt, welche früher (Jahresber. f. 1849, 307) als rechts drehende und links drehende Traubensäure unterschieden wurden.

Optische Eigenschaften isomorpher Körper.

pelbrechende Eigenschaften. Die Supplementarlinie (1) ist parallel der Orthodiagonale, und die Ebene der optischen Axen macht einen Winkel von 20°27′ mit der Normalen zum orthodiagonalen Hauptschnitte. Um die Farbenringe zu sehen, kittet man eine rechtwinkelig zur Orthodiagonale geschnittene Platte zwischen zwei gleichseitige Glasprismen, indem man diese gehörig orientirt. Der stumpfe Winkel der optischen Axen ist ungefähr 120°; die Krystalle sind negativ.

m) Auch die doppelbrechenden Eigenschaften des rechts- und des linksweinsauren Ammoniaks sind übereinstimmend. Den Brechungscoëfficient des ordentlichen Strahles bestimmte Sénarmont zu 1,533, und er glaubt, dafs Miller (2), welcher denselben gröfser gefunden hat, ihn mit dem aufserordentlichen Strahl verwechselte. Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht auf der Orthodiagonale, und die Mittellinie macht einen Winkel von 71°19′ mit der Normale zum orthodiagonalen Hauptschnitt. Der innere Winkel der optischen Axen ist 38°2′; die Krystalle sind optisch positiv.

n) Das neutrale phosphors. und das arsens. Natron haben identische optische Eigenschaften; die Ebene der optischen Axen steht rechtwinkelig zur Orthodiagonale, die Mittellinie macht einen Winkel von 64°35′ mit der Normale zur Basis.

o) Die zahlreichen isomorphen schwefelsauren Verbindungen von Kali und Ammoniak mit Basen der Magnesiareihe haben die Ebene ihrer optischen Axen sämmtlich normal zur Orthodiagonale (im klinodiagonalen Hauptschnitte), ihre Elasticitätsaxen sind fast ganz gleich gerichtet und sie sind sämmtlich positiv. Bezeichnet n den Brechungscoëfficienten, α den inneren Winkel der optischen Axen und ϑ den Winkel der Mittellinie mit der Normale zur Basis, so erhielt Sénarmont die folgenden Werthe:

(1) Die Halbirungslinie des stumpfen Winkels der optischen Axen. — (2) Phil. Trans. of Cambridge, V.

Optische Eigenschaften isomorpher Körper.

Schwefels. Doppelsalz von :	n	α	ϑ
Kali und Manganoxydul	1,487	51° 6′	100° 25′
Kali und Nickeloxydul	1,490	54° 2′	96° 56′
Kali und Kobaltoxydul	1,465	52° 11′	96° 45′
Kali und Eisenoxydul	—	—	98° 51′
Ammoniak und Magnesia	1,479	51° 4′	98° 41′
Ammoniak und Nickeloxydul	1,499	—	—
Ammoniak und Kobaltoxydul	1,492	—	—
Ammoniak und Zinkoxyd	1,491	—	—

Das schwefelsaure Kobaltoxydul-Kali zeigt einen auffallenden Dichroismus. Eine rechtwinkelig zur Mittellinie geschnittene Platte läfst das in der Ebene der optischen Axen schwingende Licht mit roth-violetter, das senkrecht zu jener Ebene schwingende Licht mit weingelber Farbe durch. Eine Platte parallel zur Ebene der optischen Axen geschnitten ist roth-violett in dem senkrecht zur Mittellinie schwingenden Lichte, und rosenfarben, in's Orange gehend, in dem parallel der Mittellinie schwingenden Strahle. Das schwefelsaure Kobaltoxydul-Ammoniak hat nur einen schwachen, die Nickeloxydulsalze haben einen noch schwächeren Dichroismus.

Als Resultat dieser reichhaltigen Untersuchung ergeben sich drei Klassen von Körpern : 1) Solche, welche bei geometrischer und chemischer Aehnlichkeit auch in ihren optischen Eigenschaften in gleichem Grade übereinstimmen; dahin gehören die Gruppen : a, b, e, g, n und o. 2) Die rechts- und die linksweinsauren Salze (Gruppe m) sind weder geometrisch noch chemisch gleich, stimmen dagegen in ihren doppelbrechenden Eigenschaften auf das Vollkommenste überein. 3) Endlich giebt es geometrisch und chemisch vollkommen isomorphe Substanzen mit ungleichen optischen Eigenschaften; dahin gehören die Gruppen d, f, h, i und k.

Die Umkehrung der Eigenschaften des in den Krystallen gelagerten Lichtäthers gegen die Krystallaxen isomorpher Substanzen, wie sie die dritte Klasse von Körpern darbietet, zeigt sich in sehr interessanter Weise in den aus isomorphen Substanzen gemischten Krystallen.

Optische Eigenschaften isomorpher Körper.

Unterschwefelsaurer Strontian ist optisch negativ. Läfst man ihn mit unterschwefelsaurem Bleioxyd in steigender Menge zusammenkrystallisiren, so gehen die Farbenringe auseinander, und werden dann wieder enger, wenn in dem gemischten Krystall das optisch positive Bleisalz vorherrscht. Sénarmont gelang es, durch Herstellung des Gleichgewichts zwischen beiden Substanzen ein gleichmäfsig violettes von einem schwarzen Kreuze durchschnittenes Feld zu erhalten. Alle Strahlen aufser dem Violett wurden durch den Analysator ausgelöscht, sie hatten ihre ursprüngliche Polarisation beibehalten und waren nicht doppelt gebrochen worden. — Noch auffallender sind die Phänomene, welche gemischte Krystalle aus weinsaurem Natron-Kali mit weinsaurem Natron-Ammoniak darbieten. Die Ebene der optischen Axen fällt im ersteren Salze mit dem brachydiagonalen, im letzteren mit dem makrodiagonalen Hauptschnitte zusammen. Beginnt das zweite Salz in die Krystalle des ersteren einzutreten, so vermindert sich der Axenwinkel (anfänglich 76°) und gleichzeitig nähern sich die rothen Axen, welche einen gröfseren Winkel bildeten, den violetten und erreichen sie endlich, so dafs jede anomale Färbung der Ringe verschwindet; dann gehen die rothen Axen über die violetten hinaus und vereinigen sich endlich, so dafs der Krystall für die rothen Strahlen einaxig ist, während die violetten Axen noch einen Winkel von 12° bilden. Die rothen Axen gehen dann im makrodiagonalen Hauptschnitte auseinander, die violetten vereinigen sich, um endlich auch in diese Ebene überzutreten; sie bilden zuletzt einen Winkel von 46° bis 48°, während der Axenwinkel für die rothen Strahlen gleich 60° ist. Sénarmont bespricht noch die Unregelmäfsigkeiten der Farbencurven und den Wechsel der Farben, welchen man in der Mitte des Ringsystems wahrnimmt, wenn man den analysirenden Nikol dreht, ein Wechsel, welcher an die Erscheinungen im Bergkrystall erinnert.

Optische Eigenschaften isomorpher Körper.

Sénarmont zieht den Schlufs, dafs die mechanischen Ursachen, welche die geometrische Form, und diejenigen, welche die optischen Eigenschaften bedingen, von verschiedener Ordnung sein müssen. Die Uebereinstimmung der Krystallsysteme mit der Anzahl der optischen Axen, eine gewisse Uebereinstimmung der optischen, thermischen und vieler anderer ähnlicher Erscheinungen in den Krystallen mit der Form können für die Identität der Kräfte nicht beweisen; denn hierzu würde wenigstens noch gehören, dafs die Resultanten der Kräfte gegen die Richtungen im Krystall eine gleiche Anordnung ihres Gröfsenverhältnisses zeigen, was indessen nicht der Fall sei. — Das Verhalten der gemischten Krystalle gegen das Licht beweise für Aenderungen im Innern der Krystallmolecüle, und man werde darauf geführt, die Krystalle als complexe Constructionen aus Molecülen verschiedener Ordnung anzusehen. Sénarmont weist endlich darauf hin, dafs die Erfahrungen an den gemischten Krystallen einen Anhaltspunkt zur Erklärung der grofsen Verschiedenheiten im optischen Verhalten der verschiedenen Glimmerarten (1) und der auffallenden Ungleichheiten, welche man im Axenwinkel der Topase gefunden, bieten möchte. In einer späteren Mittheilung (2) sagt er, dafs die Untersuchung einer grofsen Anzahl von Glimmerarten seine Vermuthungen bestätigt habe. Er traf die Ebene der optischen Axen in manchen Glimmerarten rechtwinkelig gegen diejenige Lage gestellt, welche sie in andern Glimmerarten hat.

Polarisationserscheinungen.

Einige Bemerkungen über die Art, wie man die Ringsysteme im Glimmer beobachten kann, über die Polarisationserscheinungen, welche Gutta-Percha und Caoutchouc geben, sowie die Beschreibung einer Methode, Zeichnungen in Glimmer auszuarbeiten, welche nachher im dunkeln Zimmer mit dem Soleil'schen Apparat in objectiver farbi-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 725. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 171; im Ausz. Compt. rend. XXXIII, 684; Instit. 1851, 409.

Polarisationserscheinungen.

ger Darstellung erscheinen, sind von Page (1) mitgetheilt worden.

W. P. Blake (2) hat, mit den bekannten Mitteln der Ringsysteme und der Intensitätswechsel im Nörrenberg'schen Apparat, eine Anzahl Glimmersorten auf ihren optischen Character untersucht, und die Resultate, welche zum Theil von den seither angenommenen abweichen, tabellarisch zusammengestellt.

Eine Beschreibung mehrerer eigenthümlicher Erscheinungen der Ringsysteme im zweiaxigen Glimmer, welche in An- und Uebereinanderwachsungen mehrerer Glimmerkrystalle begründet sind, hat Kenngott (3) mitgetheilt.

Salm-Horstmar (4) beschreibt einige Farbenerscheinungen, welche Platten von Beryll, Arragonit, Kalkspath, entweder allein, oder in Verbindung untereinander oder mit Glimmer, im polarisirten Lichte zeigen und welche von den bekannten regelmäfsigen Erscheinungen abweichen. Beim Beryll deutete das Fehlen des schwarzen Kreuzes auf circuläre Polarisation.

Chromatische Polarisation im comprimirten Glase.

Wertheim (5), welcher, wie Bravais (6), das Verhältnifs des bei der Compression verschiedener Glassorten angewendeten Drucks und der eintretenden Verdichtung mit der erzeugten Doppelbrechung verglichen hat, ist zu abweichenden Resultaten gelangt. Er liefs den Druck auf Würfel aus gut ausgeglühtem Glase von 0 bis 600 Kilogramm variiren und erhielt dabei im polarisirten Lichte gleichmäfsig gefärbte Felder; das Ansteigen der Farben in der Newton'schen Reihe war so stetig und ein so empfindlicher Anzeiger der Verdichtung, dafs eine Vermehrung von 2 Kilogrammen auf 500 noch deutlich wahrgenommen wurde. *Zwischen den Grenzen der Versuche blieben die Gangunterschiede der Be-*

(1) Sill. Am. J. [2] XI, 89; J. Phys. Ausl. I, 419; im Ausz. Phil. Mag. [4] I, 262. — (2) Sill. Am. J. [2] XII, 6. — (3) Wien. Acad. Ber. VI, 413 (1851, April). — (4) Pogg. Ann. LXXXIV, 515. — (5) Compt. rend. XXXII, 144. 289; Instit. 1851, 65; J. Phys. Ausl. III, 122. 124. — (6) Vergl. S. 160 f.

lastung proportional. Die folgende Tafel enthält die Mittel aus den Ergebnissen zahlreicher Versuche; es drückt p darin die Belastung aus, welche einen Gangunterschied $\frac{\lambda}{2} = 0^{mm},000225$ hervorbringen würde, wenn sie auf einen Würfel von 1^{mm} Seite wirkte.

Chromatische Polarisation im comprimirten Glase.

Glassorte	Spec. Gew.	Elasticitätscoëfficient q	p Kilogramm	Verticale Compression $\frac{p}{q} = \delta$	Horizontale Dilatation $\frac{\delta}{3}$	Verhältnifs der beiden linearen Dichtigkeiten $\frac{1+\frac{\delta}{3}}{1-\delta}$
Kronglas	2,447	7000	12,1	0,00173	0,000577	1,00231
Spiegelglas	2,457	6100	10,7	0,00175	0,000583	1,00234
Flintglas	3,585	5500	9,5	0,00173	0,000577	1,00231
Schweres Glas von Guinand	4,054		14,9			

Man sieht hieraus, dafs man diese Glassorten einer gleichen linearen Compression unterwerfen mufs, wenn sie gleiches absolutes Doppelbrechungsvermögen annehmen sollen. Läfst man den Satz auch noch für das schwere Glas gelten, so ergiebt sich sein Elasticitätscoëfficient = 8620; und wenn das Gesetz sich allgemein bestätigte, so würde man sich der Doppelbrechung bedienen können um bei unkrystallinischen und regulär krystallisirten Körpern an ganz kleinen Stücken den Elasticitätscoëfficienten zu bestimmen, an den Krystallen der übrigen Systeme aber die in verschiedenen Richtungen ungleichen Verdichtungen zu bestimmen.

Die Drehung der Polarisationsebene, welche im Flintglas durch den electrischen Strom hervorgerufen wurde und bis zu 10° ging, verschwand völlig, wenn das Glas comprimirt wurde, und zwar noch eher, als der durch die Verdichtung erzeugte Gangunterschied eines ordentlichen und aufserordentlichen Strahls auf eine Viertelwelle angewachsen war.

Chromatische Polarisation in comprimirten regulären Krystallen.

Bei einer Wiederholung ähnlicher Versuche mit Krystallen des regelmäfsigen Systems hatte Wertheim (1) mit Schwierigkeiten zu kämpfen, welche aus der von Biot sogenannten Lamellarpolarisation entsprangen. Die schichtenförmige Constitution nahm häufig mit der angewendeten Druckkraft zu, bis endlich der Krystall sich in Blätter spaltete. Bei einem sehr klaren Alaunkrystall, bei welchem diese Schwierigkeit nicht eintrat, fand Wertheim, dafs, wenn der polarisirende Nikol und das analysirende Prisma in die Azimute von 45° gegen die Richtung der Druckkraft gebracht wurden, die beiden Bilder nicht, wie man erwarten mufste, lebhaft complementar gefärbt, sondern fast weifs, von nur ganz schwacher Färbung waren. Bei Einstellung der Prismen auf das Azimut 0° verschwand das ordentliche Bild nicht. Wertheim erklärt diese Erscheinung daraus, dafs die optischen Axen des Alaunkrystalls nicht mit den mechanischen parallel gerichtet seien. Er glaubt überhaupt aus den angeführten und ähnlichen Versuchen schliefsen zu dürfen, dafs die Krystalle des regulären Systems nicht als optisch homogen zu betrachten seien, dafs die Elasticitätsaxen des Aethers weder der Richtung noch dem Gröfsenverhältnifs nach nothwendig mit den mechanischen Elasticitätsaxen zusammenfallen; und dafs daher auch die optischen Eigenschaften allein unzureichend seien, um Aufschlufs über Richtung und Gröfse mechanischer Druckkräfte zu geben, welche auf schon von Natur doppelbrechende Krystalle wirken.

Pleochroismus.

Beer (2) hat eine Untersuchung über die Absorption des weifsen und des homogenen Lichtes in doppelbrechenden Krystallen angestellt, bezüglich deren Resultate im Einzelnen auf die angeführte Abhandlung verwiesen werden mufs. Babinet hatte bekanntlich die Regel aufgestellt, dafs der stärker gebrochene Strahl auch immer der stärker absorbirte sei; Beer hat jedoch mehrere Ausnahmen von

(1) Compt. rend. XXXIII, 576. — (2) Pogg. Ann. LXXXII, 429.

Pleochroïsmus.

dieser Regel angetroffen. Wenn J die Intensität ist, welche einer Fortpflanzungsgeschwindigkeit V der ebenen Welle entspricht, und i die Zunahme von J, entsprechend einer Zunahme v der Geschwindigkeit, so verlangt Babinet's Regel einen positiven Werth von i. Es behauptet nun zwar für das nämliche Mittel und denselben Farbenstrahl i das nämliche Vorzeichen, allein von einem Krystall zum andern, und selbst in dem nämlichen Mittel von einer Farbe zur andern, kommen Zeichenwechsel von i vor. In der folgenden Tafel bedeuten r, g, gr, b homogenes rothes, gelbes, grünes und blaues Licht. Das Zeichen M bedeutet, dafs die Mischfarben, welche der Krystall in den nach den drei Elasticitätsaxen schwingenden Strahlen zeigt, ohne Weiteres in Beziehung auf Intensität mit einander verglichen wurden :

		i
Turmalin	r, g, b	+
Rauchtopas	r, b	+
Amethyst	M	+
Kalkspath	M	+
Idokras	r, g	—
	gr	0
	b	+
Cordierit	r, g, b	+
Staurolith	r, g	+
Ferridcyankalium	g	+
Topas, Varietät a	b	—
Topas, Varietät b	g, b	+
Schwerspath	M	+
Arragonit	M	+
Essigs. Kupferoxyd	b	+
	gr, g, r	—
Glimmer	g	+
Zweifach-chroms. Kali	M	—
Cyanit	g	—

Für Einen Krystall, den *Cordierit*, hat Beer (1) speciellere Messungen der Absorptionsverhältnisse ausgeführt. Der Krystall hatte die Gestalt eines rechtwinkeligen Parallelopipedums, die Flächen A der Ebene der optischen

(1) Pogg. Ann. LXXXIV, 37.

Pleochroismus.

Axen parallel, die Normale der Flächen B einen Winkel von 10° mit der Mittellinie bildend, während die Normale zu C einen gleichen Winkel mit der Supplementarlinie bildete. Die Dicke in Richtung der drei Normalen war resp. $4^{mm},58$; $4^{mm},26$; $3^{mm},36$. Wir bedauern, dafs uns der Raum nicht gestattet, den Apparat und die schöne Methode Beer's im Einzelnen zu beschreiben. Der Krystall wurde nach einander mit seinen drei Flächen A, B, C auf die vordere Oeffnung einer Röhre gekittet, welche hintereinander noch zwei Spaltungsstücke von Kalkspath K und K' und dann eine Loupe und ein rothes Glas enthielt. Dem Cordieritstück wurde jedesmal eine solche Lage gegeben, dafs die gröfsten und kleinsten Durchmesser des zur aufgekitteten Fläche parallelen Schnittes der Elasticitätsfläche resp. parallel und rechtwinkelig zum Hauptschnitt von K standen. Beer zeigt, dafs, wenn a_1 und a_2 die Amplituden der nach jenen Durchmessern schwingenden Strahlen sind, und man den Hauptschnitt von K' in ein Azimut α gegen den Hauptschnitt von K bringt, so dafs von den vier Bildern o o, e o, o e, e e die beiden ersten an Intensität gleich werden, alsdann: $\frac{a_2}{a_1} = \operatorname{tg}\alpha$. Nennt man nun, die Amplitude des einfallenden Lichtes immer zu 1 angenommen, die Amplituden der nach den drei Elasticitätsaxen schwingenden Strahlen s', s'' und s''', die Amplitude der auf B und C rechtwinkeligen Schwingungen, welche also mit der Mittellinie und Supplementarlinie Winkel von 10° bilden, $s_,$ und $s_{,,}$, so ergab sich aus der Beobachtung

$$\frac{s''}{s'} = \operatorname{tg} 17^{\circ},365; \quad \frac{s_{,,}}{s'''} = \operatorname{tg} 19^{\circ},51; \quad \frac{s'''}{s_,} = \operatorname{tg} 34^{\circ},847.$$

Um diese Resultate auf gleiche Dicke der im Krystall durchlaufenen Schichten zu reduciren, geht Beer von der Annahme aus, dafs ein Strahl in jeder neuen Schichte von constanter Dicke eine gleiche Schwächung erleide, so dafs $J' = c^{D}.J$, wenn D die Dicke des vom Lichtstrahl durchlaufenen Körpers, c eine Constante bedeutet. Beer findet

Pleochroismus.

danach die obigen Verhältnisse auf einerlei Dicke reducirt, wenn r', r'', r''', $r_,$ und $r_{,,}$ für diesen Fall die Gröfsen s', s'', s''', $s_,$ und $s_{,,}$ ersetzen :

$$\frac{r''}{r'} = 0{,}707\,;\quad \frac{r_{,,}}{r'''} = 0{,}797\,;\quad \frac{r'''}{r_,} = 0{,}918.$$

Um von $\frac{r_{,,}}{r'''}$ und $\frac{r'''}{r_,}$ zu $\frac{r''}{r'''}$ und $\frac{r'''}{r'}$ überzugehen, betrachtet Beer $r_,$ und $r_{,,}$ als Radien einer Ellipse, welche mit den Axen r' und r'' Winkel von 10° machen; er findet somit $\frac{r''}{r'''} = 0{,}791$ und $\frac{r'''}{r'} = 0{,}905$. Das Product dieser beiden Verhältnisse müfste $= \frac{r''}{r'} = 0{,}707$ sein. Corrigirt man danach, so ergeben sich die wahrscheinlichsten Werthe der drei Quotienten :

$$\frac{r''}{r'} = 0{,}710\,;\quad \frac{r''}{r'''} = 0{,}788\,;\quad \frac{r'''}{r'} = 0{,}902.$$

Hieraus folgt das Verhältnifs der Intensitäten dreier Strahlen, welche eine Schicht von 1^{mm} Dicke im Cordierit zurückgelegt haben und resp. parallel der Mittellinie, der Normale und der Supplementarlinie schwingen = 1000 : 814 : 504.

Anwendung des polarisirten Lichtes in chemischen Untersuchungen.

Aus der bereits im vorjährigen Berichte (1) citirten ausführlicheren Publication einer Arbeit Pasteur's über die circularpolarisirenden Eigenschaften des Asparagins, der Asparaginsäure und der Aepfelsäure entnehmen wir noch einige ergänzende Angaben. Ist ε die Gewichtsmenge der optisch wirksamen Substanz in der Gewichtseinheit der nachfolgenden Lösungen, ist δ die Dichte der Lösung, l die Länge der flüssigen Säule, welche bei der Beobachtung angewendet wurde, auf den Decimeter als Einheit bezogen, α die Drehung, welche bei Anwendung der empfindlichen oder Uebergangsfarbe beobachtet wurde, so ist nach Biot $(\alpha) = \frac{\alpha}{\varepsilon\,.\,\delta\,.\,l}$ das specifische Drehungsvermögen der Substanz für die Uebergangsfarbe. Pasteur hat dieselbe für die folgenden Lösungen gemessen :

(1) Jahresber. f. 1850, 165; ausführlich auch J. Phys. Ausl. I, 279.

Anwendung des polarisirten Lichtes in chemischen Untersuchungen.

Lösungen	ε	δ	(α)
Asparagin in Natron	0,0889	1,0788	— 7°,5
„ in Ammoniak	0,1272	1,0155	— 11°,18
„ in Salpetersäure	0,1108	1,1363	+ 35°,1
„ in Salzsäure	0,1113	1,1027	+ 34°,4
Asparaginsäure in Ammoniak	0,0402	1,0230	— 11°,67
„ in Natron	0,0999	1,0794	— 2°,22
„ in Salzsäure	0,0509	1,0892	+ 27°,68
„ in Salpetersäure	0,1718	1,3303	+ 38°,86
Aepfelsäure in Wasser	0,3290	1,1360	— 5°,00
Saures äpfels. Ammoniak desgl.	0,2308	1,0979	— 7°,22
Dasselbe in Salpetersäure	0,2680	1,2314	+ 5°,60
Neutraler äpfels. Kalk in Salzsäure	0,1247	1,1317	+ 10°,88
Derselbe in Ammoniak	0,2351	1,0605	+ 4°,34
Aepfels. Antimonoxyd-Kali in Wasser	0,0685	1,0351	+ 115°,47

Die optische Wirkung der Aepfelsäure wurde durch einen Zusatz von Borsäure verstärkt, während die übrigen Mineralsäuren und organischen Säuren im Gegentheil das Drehungsvermögen zu vermindern und nach der entgegengesetzten Seite zu kehren streben. Zusatz von Wasser und Erhöhung der Temperatur scheinen das Drehungsvermögen der Aepfelsäure zu erhöhen. — An der Maleïnsäure, Fumarsäure und Pyroweinsäure konnte Pasteur keine Einwirkung auf das polarisirte Licht wahrnehmen.

Die Verbindung von Chlornatrium und Traubenzucker, $C_{24}H_{24}O_{24}NaCl + 2HO$, krystallisirt nach Pasteur in nicht symmetrischer Hemiëdrie (1). Die wässerige Lösung dreht die Schwingungsebene des Lichtes zur Rechten, aber die Stärke der Drehung nimmt vom ersten Augenblick der Lösung an eine Reihe von Stunden hindurch ab und sinkt etwa auf die Hälfte. Als das Drehungsvermögen constant geworden, erhielt Pasteur für die Uebergangsfarbe :

	ε	δ	(α)
Chlornatrium-Traubenzucker :	0,0907	1,0397	+ 47°,14

Man kann leicht berechnen, dafs das specifische Drehungsvermögen das nämliche ist, als wenn es allein von dem unverbunden in der Lösung enthaltenen Traubenzucker herrührte. Der krystallisirte Traubenzucker zeigt, isolirt

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 584.

Anwendung des polarisirten Lichtes in chemischen Untersuchungen.

in Wasser gelöst, unmittelbar nachher ein fast doppelt so grofses Drehungsvermögen, als einige Stunden später. Dafs aber eine Abscheidung des Krystallwassers hier nicht die Ursache der Erscheinung ist, geht daraus hervor, dafs der Traubenzucker sich noch ebenso verhält, wenn er vor der Auflösung durch Erhitzen von seinem Krystallwasser befreit worden war. Hiernach hat man wohl auch bei dem Chlornatrium-Traubenzucker keine wirkliche Trennung des Zuckers vom Chlornatrium anzunehmen.

Durch die Entdeckung von Dessaignes (1), dafs saures fumarsaures Ammoniak in Asparaginsäure übergeführt werden kann, wurde Pasteur (2) zu einer optischen Untersuchung dieser Säure veranlafst, da hier die interessante Frage zu entscheiden war, ob ein optisch-wirksamer Körper auf chemischem Wege aus einem optisch-unwirksamen darstellbar sei. Obgleich die von Dessaignes dargestellte Säure in der That durchaus gleichen chemischen Character mit der Asparaginsäure hatte, so krystallisirte sie doch in einem andern Systeme ohne hemiëdrische Ausbildung (über die chemisch-physikalischen Eigenschaften und die Krystallform dieser und der folgenden Verbindungen vgl. den chemischen Theil dieses Berichtes) und war optisch unwirksam. Den nämlichen Unterschied zeigten die krystallinischen Verbindungen der natürlichen und der künstlichen Säure mit Salzsäure und mit Basen. Das specifische Rotationsvermögen der Verbindung $C_8H_7NO_8 + ClH$, in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, war für die Uebergangsfarbe :

	ε	δ	(α)
Salzs. Verbindung der Asparaginsäure	0,0555	1,0274	+ 24°,43

(1) Jahresber. f. 1850, 375 f. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 30; in ausführlicherem Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 324; in kürzerem Compt. rend. XXXIII, 217; Instit. 1851, 273; J. Phys. Ausl. III, 344; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 151; J. pr. Chem. LIV, 50; Pharm. Centr. 1851, 769.

Anwendung des polarisirten Lichtes in chemischen Untersuchungen.

Pasteur sagt, dafs sich die beiden Arten von Asparaginsäure und ihre Verbindungen nicht mehr von einander unterscheiden, als der Kalkspath und der Arragonit, und dafs die Nichtübereinstimmung in den Krystallformen der wirksamen und unwirksamen Verbindungen vielleicht auch nur als auf Dimorphismus beruhend anzusehen sei.

Piria (1) hat ein Verfahren angegeben, wonach Aepfelsäure aus Asparagin und Asparaginsäure dargestellt werden kann. Indem Pasteur die optisch unwirksame Asparaginsäure dieser Behandlung unterwarf, erhielt er eine Aepfelsäure, welche sowohl isolirt, als in ihren Salzen, optisch völlig unwirksam ist, während sie in chemischer und auch in krystallographischer Beziehung mit der optisch wirksamen Aepfelsäure fast in allen Stücken übereinstimmt. Die Krystallformen des sauren äpfelsauren Kalks und des sauren äpfelsauren Ammoniaks sind übereinstimmend in der optisch wirksamen und der optisch unwirksamen Reihe, nur dafs in den Salzen der letzteren Reihe die unsymmetrische Vertheilung gewisser kleiner Flächen mangelt, welche in der ersten Reihe den Formen den Charakter einer nicht congruenten Hemiëdrie verleiht. Wird das wirksame Ammoniaksalz auf 160° bis 200° erhitzt, so ist in dem löslichen Theil des Rückstandes aufser wirksamer auch unwirksame Aepfelsäure enthalten. Pasteur bemerkt schliefslich noch, dafs man die unwirksame Aepfelsäure nicht etwa als eine Verbindung von gleichen Mengen zweier entgegengesetzt drehender Säuren, ähnlich der Traubensäure, ansehen dürfe. Man müsse sonst auch die Maleïnsäure und die Fumarsäure, aus welchen die unwirksame Aepfelsäure dargestellt werde, als zusammengesetzte Säuren betrachten oder annehmen, dafs dieselben durch Einwirkung der Hitze zu solchen werden. Die Maleïnsäure und die Fumarsäure entstehen aus der optisch wirksamen Aepfelsäure, und es sei unzulässig, anzunehmen, dafs diese bei dem Erhitzen zusammengesetzte Säuren der

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 818.

Art gebe. Man könne eher annehmen, dafs die Hitze die unsymmetrische Beschaffenheit der Molecüle aufhebe, als dafs sie solche aus symmetrisch geordneten Molecülen hervorgehen lasse. — Von Biot (1) ist über Pasteur's Arbeit ein Bericht erstattet worden, welcher eine jenem Naturforscher eigenthümliche Darlegung interessanter Gesichtspunkte enthält.

Anwendung des polarisirten Lichtes in chemischen Untersuchungen.

Eine übersichtliche Darstellung der Anwendung des circularpolarisirten Lichtes in chemischen Untersuchungen hat Maskelyne (2) gegeben.

Optische Apparate. Lichtsammler für Leuchtthürme.

Th. Stevenson hat einen Apparat construirt, welcher alles von der Lampenflamme eines Leuchtthurmes ausströmende Licht nach *einer* Richtung hinweisen soll. Die vordere Hälfte besteht in ihrem centralen Theile aus einem Fresnel'schen Linsensystem; dieses ist umgeben von ringförmig gestellten Prismen, welche das Licht durch einmalige totale Reflexion in die Richtung der Linsenaxe hinweisen. Die hintere Hälfte des Apparates ist aus Glasstücken zusammengesetzt, welche auf ihrer inneren, dem Lichte zugekehrten Seite sphärisch geschliffen sind, so dafs hier ein Theil des Lichts nach der Quelle zurückgeschickt wird. Das in die Glasstücke eindringende Licht wird durch zweimalige Reflexion an zwei prismatisch zusammenstofsenden Flächen ebenfalls nach seinem Ausgangspunkt zurückgesendet. Die beiden Prismenflächen müfsten streng genommen parabolisch gekrümmt sein. Swan (3) giebt die Entwickelung der Formeln, um die parabolischen Krümmungen durch sphärische zu ersetzen, welche möglichst wenig von der theoretisch erforderlichen Form abweichen. Eine Abbildung des Apparates ist der Abhandlung beigegeben.

Reversionsprisma.

Ein Gegenstand, welcher durch totale Reflexion an der Hypothenusenfläche eines rechtwinkeligen gleichschenkeligen

(1) Compt. rend. XXXIII, 549. — (2) Phil. Mag. [4] I, 428; Sill. Am. J. [2] XII, 64. — (3) Edinb. Phil. J. LI, 142.

Reversionsprisma.

Prisma gesehen wird, erscheint umgekehrt, Oben mit Unten vertauscht, ohne dafs zu gleicher Zeit Rechts und Links verwechselt ist. Läfst man aber die Strahlen nach der ersten Reflexion in ein zweites gleiches Prisma fallen, dessen Kanten mit denjenigen des ersten einen rechten Winkel bilden, so dafs die Brechungsebene im ersten Prisma vertical, im zweiten horizontal gerichtet ist, so wird nun auch Rechts mit Links vertauscht, das Bild also im Verhältnifs zum Gegenstande vollständig umgekehrt sein. Dove (1) hat dieser Prismencombination den Namen Reversionsprisma gegeben und darauf aufmerksam gemacht, dafs man es als terrestrisches Ocular zum Wiederaufrichten des umgekehrten Bildes eines astronomischen Fernrohrs anwenden könne. Das Instrument ist dann kürzer, als die gewöhnlichen terrestrischen Fernröhre, namentlich, wenn man die Prismencombination, was recht wohl thunlich ist, innerhalb des Fernrohrs anbringt. Ist die Einrichtung so getroffen, dafs man das eine Prisma vor dem andern drehen kann, so wird man zwar immer den Gegenstand in seiner natürlichen Gestalt und Gröfse erblicken, aber um einen Winkel gedreht, welcher doppelt so grofs ist, als derjenige der Brechungsebenen in beiden Prismen. Dove giebt Anleitung, wie man von diesem Umstande Anwendung zur Messung von Neigungswinkeln machen kann.

Aehnliche Vorschläge zur Anwendung der totalen Reflexion in Prismen für Winkelmessung und Umkehrung der Bilder in astronomischen Fernröhren sind von Hodgson (2) gemacht worden.

Dove (3) giebt an einer andern Stelle an, wie man das Reversionsprisma zur Darstellung von elliptisch und circular polarisirtem Lichte anwenden könne. Ein im Azimut von 45° gegen die Brechungsebene polarisirter Strahl

(1) Pogg. Ann. LXXXIII, 189; Phil. Mag. [4] II, 26; Berl. Acad. Ber. 1851, 264. — (2) Edinb. Phil. J. LII, 137. — (3) Berl. Acad. Ber. 1851, 492; Instit. 1852, 64.

trifft auf die eine Seitenfläche eines gleichschenkeligen Prisma parallel der Grundfläche auf und wird so gebrochen, dafs er nach der totalen Reflexion an der Grundfläche dieser parallel durch die zweite Seitenfläche austritt. Steht die Brechungsebene des zweiten Prisma auf derjenigen des ersten rechtwinkelig, so wird der Gangunterschied, welchen die beiden Hauptcomposanten bei der ersten totalen Reflexion angenommen haben, wieder aufgehoben und die Polarisation des austretenden Strahls ist noch geradelinig. Dreht man aber das zweite Prisma, so geht sie immer mehr in die elliptische über. Sind die Brechungsebenen parallel, so ist die Polarisation zwar nicht so vollständig circular, wie in den Fresnel'schen Parallelopipeden, allein das Reversionsprisma bietet vor letzteren den Vortheil, dafs der circular polarisirte Strahl nicht aus der Mitte des Gesichtsfeldes gerückt wird, ein Umstand, welcher bei dem Gebrauch der Fresnel'schen Parallelopipeden oft hinderlich ist.

Reversionsprisma.

Hohlspiegel.

Da bei der Reflexion an Spiegeln aus dem gewöhnlichen Spiegelmetall eine grofse Menge (mehr als $\frac{1}{3}$) des auffallenden Lichtes verloren geht, war Lord Rosse (1) darauf bedacht, Spiegel von Silber darzustellen. Wegen der Weichheit des Metalls war es äufserst schwierig, ihm eine hohe Politur zu geben. Rosse beschreibt die Methode, mit Hülfe deren es ihm gelang, diese Schwierigkeiten zu überwinden und sowohl Hohlspiegel, als ebene Spiegel von guter Politur aus Silber darzustellen.

Von Lassell (2) sind Notizen über die Aufstellung seiner Hohlspiegel mitgetheilt worden.

Capocci (3) hat den Vorschlag gemacht, die Oberfläche stetig rotirender Quecksilbermassen als parabolische Hohlspiegel anzuwenden. Krecke (4) zeigt an, dafs er

(1) Sill. Am. J. [2] XII, 416, aus dem Athenäum Nr. 1237 u. 1238; Instit. 1851, 294. — (2) Phil. Mag. [4] II, 325. — (3) Instit. 1851, 92. — (4) Instit. 1851, 301.

nach Capocci's Vorschlag zuerst Versuche mit Quecksilber, dann mit anderem geschmolzenem Metall angestellt habe, damit dieses nach dem Erkalten die Form beibehalten möge. Doch habe er noch keinen vollständigen Erfolg erreicht.

Mikroscope. Eine Vergleichung von Mikroscopobjectiven von Ross (London), Spencer (Amerika) und Nachet (Paris), bezüglich ihrer Leistungen in Vergröfserung, Deutlichkeit und Gesichtsfeld, im Vergleich zum Preise derselben, ist von L. Smith (1) gegeben worden. Eine noch vollständigere vergleichende Discussion nach allen ihren Eigenschaften gab W. J. Burnett (2) bezüglich der Mikroscope von Ross, Powell und Lealand, Smith und Beck (London), Nachet, Oberhäuser (Paris) und Spencer (Amerika).

Arbeitsloupe. Brücke (3) beschreibt eine von ihm erfundene sogenannte Arbeitsloupe, eigentlich ein zusammengesetztes Mikroscop mit der Linsencombination des Galilei'schen Fernrohrs, während das gewöhnliche zusammengesetzte Mikroscop die Linsencombination des astronomischen Fernrohrs enthält. Das Instrument hat 90mm Länge und 40mm Durchmesser, der Objectivabstand beträgt 75mm. Die Vergröfserung ist 6,6 mal, und dabei hat das Sehfeld einen scheinbaren Durchmesser von 4°43′, einen absoluten Durchmesser von 14mm. Als den wesentlichsten Vorzug dieser Loupe vor den gewöhnlichen betrachtet Brücke den grofsen Abstand (165mm) des Auges vom Objecte, wodurch die angestrengte Stellung bei feineren anatomischen Arbeiten vermieden wird. Mit Convexlinsen liefse sich ohne Zweifel das nämliche Resultat und dabei noch ein etwas gröfseres Sehfeld erreichen.

Mikrometer. Ein neues Mikrometer für Fernrohre, aus Glasfäden bestehend, ist von Porro (4) angegeben worden.

(1) Sill. Am. J. [2] XI, 277; Edinb. Phil. J. LI, 48. — (2) Sill. Am. J. [2] XII, 56. — (3) Wien. Acad. Ber. VI, 554 (1851, Mai); im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XXXV, 127. — (4) Compt. rend. XXXII, 677; Instit. 1851, 146.

Achromatische Oculare.

Da Chevallier (1) der französischen Academie ein neues Fernrohr vorgelegt hat, welches eine gröfsere Schärfe der Bilder darbieten soll, und welches aus einem gewöhnlichen achromatischen Objective und einem achromatischen Oculare zusammengesetzt ist, so erinnern wir daran, dafs Kellner (2) zuerst achromatisirte Glasverbindungen zu zusammengesetzten Ocularen angewendet hat.

Optik der Atmosphäre und astronomische Optik. Durchsichtigkeit der Atmosphäre. Blaue Farbe des Himmels.

H. Schlagintweit (3) theilt Beobachtungen mit, welche er mit seinem Bruder über die Durchsichtigkeit der Luft und die blaue Farbe des Himmels in gröfseren Höhen der Alpen angestellt hat. — Zwei weifse Scheiben, die eine von 1 Par. Fufs, die andere von 1 Par. Zoll Durchmesser müfsten bei vollkommen durchsichtiger Luft unter gleichen Gesichtswinkeln, also in Entfernungen verschwinden, die sich verhalten, wie 12 : 1 (Saussure's Diaphanometer). Im Folgenden ist das Verhältnifs der Entfernungen angegeben, in welchen, bei der unvollkommenen Durchsichtigkeit der Luft in verschiedenen Höhen, die kreisförmigen Scheiben verschwanden :

12000 P. F.	11000 P. F.	10300 P. F.	7600 P. F.	2300 P. F.
11,957	11,892	11,943	11,773	10,279

Zur Vergleichung der blauen Farbe des Himmels in verschiedenen Höhen wurde ein Punkt in der Nähe des Zeniths gewählt; auf einer rotirenden Scheibe von Bleiweifspapier konnten immer breitere Sectoren von Kobaltfarbe aufgesteckt werden, bis die Tiefe der Färbung derjenigen des Himmels gleich kam. Die Procente der ganzen Fläche, welche dann mit blauer Farbe bedeckt waren, drücken in der folgenden Tafel den Grad der Bläue des Himmels aus :

Höhe in Par. Fufsen	Proc. Kobalt	Höhe in Par. Fufsen	Proc. Kobalt
2000	40	7000	55
3000	41	8000	64
4000	43	9000	72
5000	45	10000	80
6000	47	11000	87
		12000	92

(1) Compt. rend. XXXII, 880. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 130. — (3) Pogg. Ann. LXXXIV, 298.

Durchsichtigkeit der Atmosphäre. Blaue Farbe des Himmels.

Namentlich zwischen 6000 und 10000 Fuſs Höhe nimmt die Tiefe der Färbung rasch zu.

Schlagintweit beobachtete auf einem hohen Standpunkt, als nach heiterem Wetter Nebelmassen durch einen Nordoststurm herbeigetrieben wurden, schon um 3 Uhr Nachmittags eine Röthe an denjenigen Berggipfeln, welche von den Nebelmassen noch nicht erreicht waren, ganz ähnlich dem Scheine der Abendröthe. Er hält dieſs für eine Bestätigung der Forbes'schen Ansicht, daſs diese rothe Färbung durch die atmosphärische Feuchtigkeit erzeugt werde, wenn sich dieselbe in einem Mittelzustande zwischen der Gasform und der tropfbarflüssigen Form befinde.

Clausius (1) nimmt von dieser Mittheilung Veranlassung, auf seine Erklärung der blauen Farbe des Himmels (2) und der Morgen- und Abendröthe (3) zu verweisen, wonach dieselbe durch die Interferenz der Strahlen entstehen, die an den Häuten kleiner Dampfbläschen reflectirt wurden. Durch den Einfluſs dickerer Nebelbläschen geht sowohl die reflectirte blaue Farbe, als die durchgelassene orangene und rothe nur immer mehr in's Weiſse über, sie werden aber nicht durch eine andere Farbe ersetzt. Forbes war zu seiner Ansicht durch die Beobachtung gelangt, daſs das Licht einer Lampe, durch einen aus dem Dampfkessel tretenden Dampfstrahl gesehen, zunächst an der Mündung in unveränderter Färbung und Helligkeit, etwas weiter hinauf orangefarben, und noch weiter von der Mündung, wo der Dampf in die gewöhnliche Nebelform überging, weniger hell, aber nicht von tieferer Färbung, ja endlich wieder ganz farblos gesehen wurde. Clausius bemerkt, wie seine Theorie diesen Fall vollständig erkläre, ohne daſs es nöthig sei, eine neue Aggregatform anzunehmen.

Clausius bemerkt ferner, daſs die rothe Farbe der Sonne beim Auf- und Untergang nicht von der Luft, son-

(1) Pogg. Ann. LXXXIV, 449. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 137. — (3) Vgl. Jahresbericht f. 1849, 140 und: die Lichterscheinungen der Atmosphäre, von Clausius, Leipzig 1850.

dern nur von einem veränderlichen Elemente herrühren könne, weil diese Färbung selbst nicht einmal wie das anderemal statthabe. Die Bemerkung von Brandes, dafs die Dünste der rothen Farbe Weifs beimischen, sei nicht stichhaltig, da diese Dünste nach dem Zugeständnifs von Brandes das Licht unzerlegt reflectiren, also die orangene Farbe auch nur wieder als Orange zurückwerfen können.

Luftspiegelung.

Dufour (1) beobachtete eine unsymmetrische Luftspiegelung.

Nebensonne und Höfe.

Wir führen ferner an, dafs de Launay (2) die Beobachtung einer Nebensonne, Bravais (3) und Renou (4) die von Höfen näher beschrieben haben.

Helle Kreise um Sonne und Mond.

Liais (5) hat eine grofse Anzahl von Beobachtungen über die hellen Kreise mitgetheilt, welche Sonne und Mond gewöhnlich umgeben, wenn die Scheibe durch Cirro-Stratus bedeckt ist. Er sucht die Entstehung dieses Phänomens aus der Interferenz des an feinen Eiskrystallen reflectirten Lichtes zu erklären.

Optische Phänomene während der Sonnenfinsternifs.

In optischer Beziehung sind sowohl die Anweisungen von Interesse, welche für die Beobachtung der Sonnenfinsternifs vom 28. Juli 1851, u. a. von Arago (6) und von einer Commission der British Association (7), gegeben worden, als die Discussion der bei dieser Gelegenheit erhaltenen Resultate. Namentlich machen wir in letzterer Beziehung auf eine Schrift von Feilitzsch (8) aufmerksam.

Beobachtungen über den Halbschatten, welchen Gegenstände während der Sonnenfinsternifs vom 28. Juli 1851 warfen, sind von Baudrimont (9) mitgetheilt worden, und es hat derselbe eine ausführlichere Arbeit über den nämlichen Gegenstand versprochen, bis zu deren Erscheinen wir nähere Mittheilungen verschieben.

(1) Compt. rend. XXXIII, 121. — (2) Compt. rend. XXXII, 725. — (3) Compt. rend. XXXII, 952; Instit. 1851, 220. — (4) Instit. 1851, 185. — (5) Instit. 1851, 281. — (6) Compt. rend. XXXII, 577; Instit. 1851, 139. — (7) Report of the 20 British association for the advanc. of science, 359. — (8) Optische Untersuchungen, veranlafst durch die totale Sonnenfinsternifs des 28. Juli 1851, von Feilitzsch, Greifswald 1852. — (9) Compt. rend. XXXIII, 265; Instit. 1851, 281.

Sternschwanken.

Humboldt (1) hat neuere Beobachtungen über das Schwanken der Sterne mitgetheilt.

Physiologische Optik. Auge.

Clavel (2) hat bezüglich der geraden Augenmuskeln aufs Neue die Ansicht zu begründen gesucht, dafs dieselben durch ihre Contraction die Augenaxe zu verlängern und die Convexität der Hornhaut zu verstärken vermögen, indem sie zugleich der Linse eine kleine Bewegung nach Vorn ertheilen. Aufserdem sollen dieselben, indem sie einen Druck auf die Augenader ausüben, das Blut in die feineren Gefäfse des Auges drängen und durch Bewegungen erectiler Natur, welche hierdurch in der Iris und dem Ciliarkranz hervorgerufen werden, die Convexität der Linse verstärken. — In einer zweiten Abhandlung über die schiefen Augenmuskeln vindicirt Clavel (3) denselben die Rolle, den verticalen Durchmesser des Auges in seiner ursprünglichen Lage zu erhalten, wenn man den Kopf gegen die eine Schulter neigt. Der Spielraum der Drehung soll für jeden der schiefen Muskeln nicht ganz 90° betragen. Ohne Hülfe der schiefen Muskeln würde man, nach Clavel's Ansicht, den Kopf nicht zur Seite neigen können, ohne gleichzeitig alle Gegenstände sich in entgegengesetztem Sinne neigen zu sehen. Die schiefen Muskeln seien darum nöthig, um unter allen Umständen über die verticale oder schiefe Stellung eines Gegenstandes urtheilen zu können.

Die Krystalllinse von Thieren ist von C. Thomas (4) auf ihre Structur und doppelbrechende Eigenschaften untersucht worden. Brodhurst (5) hat Bemerkungen über die Structur der Iris mitgetheilt.

Rainey (6) hat einen Muskel beschrieben, dessen Fasern den hinteren Theil der Chorioïdea bedecken und welcher eine wichtige Rolle bei der Anpassung des Auges spielen soll.

(1) Berl. Acad. Ber. 1851, 194. — (2) Compt. rend. XXXIII, 259. — (3) Compt. rend. XXXIII, 405. — (4) Wien. Acad. Ber. VI, 286 (1851, März). — (5) Phil. Mag. [4] II, 155; Instit. 1852, 15. — (6) Instit. 1851, 231.

Valée (1) hat seine optischen Untersuchungen über die Theorie des Auges fortgesetzt.

Farbenringe bei getrübter Hornhaut.

Wallmark (2) nahm, gelegentlich eines Augenübels, welches aus einem kleinen Geschwür auf der Sclerotica in der Nähe der Hornhaut bestand, farbige Ringe um leuchtende Objecte wahr. Er mafs ihre Durchmesser mit dem Zirkel auf einem in der deutlichen Sehweite aufgestellten schwarzen Schirme, welcher durch ein rundes Loch die Strahlen einer Lampenflamme durchliefs. Er fand drei rothe Ringe von 30, 60 und 90 Millimeter Durchmesser und zwei violette von 34,6 und 64 Millimeter Durchmesser, und glaubt diese Erscheinung der Beugung des Lichtes durch die vielen kleinen Kügelchen (von 0,0088 Millimeter Durchmesser) zuschreiben zu müssen, aus welcher die vom Geschwüre aus auf die Hornhaut tretende Flüssigkeit bestand. Die von Babinet (3) für diesen Fall der Beugung gegebene Formel pafste besser zu den Messungen, als die Fraunhofer'sche (4) Formel für Entstehung der Höfe.

Beer (5) hat Bemerkungen über einen mit seinem linken Auge um eine Kerzenflamme gesehenen Hof mitgetheilt.

Baudrimont (6) ist der Ansicht, dafs die Strahlen, welche bei Betrachtung glänzender Punkte und Reflexe von diesen auszuströmen scheinen, und die hellen Ringe, welche dieselben in mannichfacher Durchkreuzung zu umgeben scheinen, in der Structur des Auges, wahrscheinlich der Krystalllinse, ihre Erklärung finden. Er beschreibt einige Versuche, welche diefs beweisen sollen.

Daltonismus.

Wartmann (7) hat Nachricht über einen Fall von Daltonismus gegeben. Ein Mädchen von 27 Jahren unter-

(1) Compt. rend. XXXII, 798; XXXIII, 319; vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 213. 214; f. 1850, 184. — (2) Pogg. Ann. LXXXII, 129, aus Oefversigt af K. Vetensk. Acad. Förhandl. 1849. — (3) Pogg. Ann. XLI, 185. — (4) Gehler's phys. Wörterb. V, 437 u. 730. — (5) Pogg. Ann. LXXXIV, 518. — (6) Compt. rend. XXXIII, 496; Instit. 1851, 354; Phil. Mag. [4] II, 575. — (7) Instit. 1851, 206.

schied auf dem linken Auge nur zwei, auf dem rechten alle Farben. Durch Galvanisirung des leidenden Auges konnte diesem die Fähigkeit der Farbenunterscheidung auf kurze Zeit gegeben werden.

Haidinger's Lichtbüschel.

Haidinger (1) theilt eine neue, von Brewster gegebene Erklärung der Polarisationsbüschel mit. Letzterer ist nämlich der Ansicht, dafs, wenn die polarisirende Structur der Hornhaut, der Krystalllinse oder ihrer Kapsel als Ursache der Lichtbüschel sollten angesehen werden können, diese nicht im Azimut Null und 90° gegen die Polarisationsebene, sondern im Azimut von 45° liegen müfsten. Brewster glaubt vielmehr, dafs die Netzhaut in der Gegend des Foramen centrale die Structur besitze, welche jene Büschel erzeuge. Er bezeichnet die erforderliche Structur als radial von der Mitte des Foramen aus, während die einzelnen, in einem jeden Radius gelegenen Theilchen mit ihren Elasticitätsaxen einen Winkel von 45° mit jenen Radien bilden sollen.

Mit Rücksicht auf den nämlichen Gegenstand theilt Haidinger (2) einen Versuch mit, welchen er mit sogenanntem Stickpapier (Papier, welches nach zwei zu einander rechtwinkeligen Richtungen geordnete Reihen kleiner runder Oeffnungen enthält, die, gegen Dunkles gehalten, schwarze Flecken auf weifsem Grunde, gegen Lichtes gehalten, weifse Flecken auf dunklem Grunde darstellen) angestellt hat. Dasselbe enthielt 20 Oeffnungen auf 1 Wien. Quadratzoll. In der deutlichen Sehweite erschien die Begrenzung der schwarzen und weifsen Flecken scharf und deutlich. Bei Annäherung des Papiers an das Auge aber färbten sich die hellen Stellen blau, die dunkeln dagegen gelb, so dafs sich zuletzt die Orte von Hell und Dunkel gerade umkehrten. Entfernt ein Kurzsichtiger das Papier weiter, als sein Accommodationsvermögen reicht, so sieht er

(1) Wien. Acad. Ber. 1850, November, 442. — (2) Wien. Acad. Ber. VII, 389 (1851, October); Pogg. Ann. LXXXV, 350.

Haidinger's Lichtbüschel.

die umgekehrte Erscheinung, die hellen Stellen färben sich Gelb, die dunkeln Blau. Leicht wird in diesem Falle das Bild durch die in so vielen Augen vorkommenden Unregelmäfsigkeiten verzerrt (1). Dieser Versuch, den man unter noch einfacherer Form anstellen kann, wenn man ein weifses Kreischen von etwa 1^mm Durchmesser mit einem dunkeln Ringe von etwas gröfserer Breite umgiebt, spricht auf das Deutlichste dafür, dafs aufserhalb gewisser Grenzen die Accommodation des Auges nur noch für gewisse Farbenstrahlen, bei zu grofser Nähe nur noch für die blauen, bei zu grofser Entfernung nur noch für die gelben, und endlich bei noch gröfserer Abweichung von der deutlichen Sehweite für keinen Strahl auch nur noch annähernd erreicht wird. Diese Deutung scheint auch Haidinger dem angeführten Versuche da zu geben (2), wo er Anwendung von demselben zur Erklärung der Irradiation macht, und er liefert den besten Beweis für diese Auslegung dadurch, dafs er nach Ettingshausen's Rath sich überzeugte, dafs bei monochromatischer Beleuchtung jene Farbenerscheinungen wegfallen. Was die Anwendung auf die Irradiation betrifft, so ist dabei übersehen, dafs Plateau das Vorhandensein dieser Wirkung auch beim Sehen in der deutlichen Sehweite ausdrücklich behauptet.

Am Meisten mufs aber nach dem vorher Gesagten überraschen, dafs Haidinger in einem anderen Abschnitte seines Aufsatzes (3) von den auf dem Stickpapier gesehenen Farben sagt: »Niemand wird eine andere Erklärung für die Erscheinung suchen, als die Interferenz; erscheinen doch die Stickpapiere nur als grobes Gitter u. s. w.« Die Anwendung, welche von dieser Betrachtungsweise endlich auf die Erklärung der gelben Polarisationsbüschel gemacht wird, ist uns gänzlich unverständlich geblieben. Das in der Mitte lichtstärkste, nach den Seiten hin immer

(1) Wien. Acad. Ber. VII, 399. — (2) Ebendaselbst, 396. — (3) Ebendaselbst, 394.

lichtschwächer werdende Sehfeld wird so angesehen, als sei es seitlich durch immer undurchsichtigere Schirme verdeckt. Durch die Beugung an den Kanten dieser (imaginären) Schirme sollen die Farben entstehen.

Stereoscope. Dove (1) hat eine Anzahl neuer Stereoscopeinrichtungen beschrieben; die meisten derselben beruhen auf dem Satz, dafs das Bild, welches durch totale Reflexion an der Hypothenusenfläche eines Glasprisma gesehen wird, ein symmetrisches ist. Betrachtet man z. B. eine für das linke Auge entworfene Projection eines erhabenen Gegenstandes direct, mit dem rechten Auge das Bild im Prisma, während die Hypothenusenfläche senkrecht, die Brechungsebene der Strahlen also horizontal gehalten wird, und bringt man durch Drehung des Prisma die Bilder zur Deckung, so tritt das Relief scharf hervor. Hält man, während die Zeichnung ihre Lage beibehält, das Prisma vor das linke Auge, so wird die Vorderfläche zur Hinterfläche und umgekehrt, vorausgesetzt, dafs beide in der Zeichnung des als durchsichtig gedachten Gegenstandes vorhanden sind. Dreht man die Zeichnung, wenn das Prisma vor demselben Auge bleibt, um 90° in ihrer Ebene, so sehen beide Augen identische Bilder, das Relief verschwindet. Bei einer Drehung um 180° hat sich das concave Relief in ein convexes verwandelt. Sollen die Prismen aus freier Hand gebraucht werden, so empfiehlt Dove, die Katheten 1 Zoll lang, die Breite gleich ¾ Zoll zu nehmen.

Das eben beschriebene Stereoscop ist nur anwendbar auf Gegenstände, deren beide Projectionen nur in Einer Richtung verschieden sind, so dafs die eine das wahre Spiegelbild der andern ist. Bei unsymmetrischen Ansichten mufs man zwei Zeichnungen anwenden. Man legt die für das rechte Auge entworfene Ansicht rechts und projicirt

(1) Pogg. Ann. LXXXIII, 183; Phil. Mag. [4] II, 27; Berl. Acad. Ber. 1851, 247 bis 264; Instit. 1851, 404. Eine Zusammenstellung aller bekannten stereoscopischen Apparate von Moigno findet man in Rev. scientif. industr. [4] I, 6.

Stereoscope.

dieselbe durch das vor das rechte Auge gehaltene Prisma auf eine links danebenliegende Zeichnung, welche das gezeichnete Spiegelbild der im gewöhnlichen Stereoscop für das linke Auge entworfenen Projection ist. — Mittelst des Reversionsprisma (1) kann man die eine von zwei für das gewöhnliche Stereoscop entworfenen und horizontal nebeneinander gelegten Zeichnungen auf die andere projiciren. — Dafs man auch mit zwei Prismen und den zwei gewöhnlichen Projectionen die stereoscopischen Effecte hervorbringen könne, leuchtet ein. — Dasselbe erreicht man mittelst eines ebenen Metallspiegels oder eines rechtwinkeligen gleichschenkeligen Prisma's (Ablesungsprisma), wenn man die für das linke Auge entworfene Zeichnung horizontal legt und mit dem freien linken Auge betrachtet, vor das rechte Auge aber den kleinen Metallspiegel oder das Prisma hält, und dieselbe lothrecht gehaltene Zeichnung betrachtet, wenn nämlich eine einfache Umkehrung genügt; für unsymmetrische Darstellungen dagegen eine Zeichnung, welche das Spiegelbild der für das rechte Auge entworfenen Projection ist.

Dove macht darauf aufmerksam, dafs auch Personen mit sehr ungleicher Sehweite beider Augen die stereoscopischen Effecte erhalten können, wenn die Gröfsen beider Projectionen im Verhältnifs der Sehweiten gezeichnet werden. — Im Doppeltsehen geübte Personen können die beiden Projectionen unmittelbar nebeneinander legen, durch Doppeltsehen in vier Bilder verwandeln, und die beiden inneren dann zu einem Relief combiniren; doch sind diese Versuche äufserst angreifend.

Wenn man die entsprechenden Projectionen einer convexen und einer gleichen concaven Pyramide untereinander anbringt, so überzeugt man sich leicht, dafs die concave weiter zurück-, als die convexe hervortritt. Dove sucht den Grund dieser Erscheinung darin, dafs man in jedem

(1) Vgl. S. 179.

Stereoscope. Falle die Fläche des Papiers, worauf die Zeichnung entworfen, in die nämliche Entfernung versetze. Da man nun die der Grundfläche parallele Schnittfläche in beiden Fällen unter gleichem Sehwinkel sieht, in der concaven Pyramide aber sie weiter zu sehen glaubt, so entsteht die Vorstellung einer gröfseren, in gröfserer Entfernung gesehenen Figur, also einer Pyramide mit steileren Seiten.

Mit dem Wheatstone'schen Stereoscope ebensowohl, als mit den eben beschriebenen Prismenstereoscopen hat Dove (1) eine Reihe von Beobachtungen über die Combinirung von Körperprojectionen in gleichen oder verschiedenen Farben angestellt. Dioptrische Farben erhielt er beim Betrachten von Zeichnungen, welche in weifsen Linien auf schwarzem Grunde oder mit schwarzen Linien auf weifsem Grunde ausgeführt waren, durch farbige Gläser. Hatte dabei noch das diffuse Tageslicht Zutritt zu den Augen, so färbten sich die schwarzen Parthien subjectiv mit schwachen complementären Tönen. — Waren beide Projectionen in der nämlichen Farbe ausgeführt, so combinirten sie sich leicht zum Relief. Wurden aber zu den beiden Projectionen einer convexen Pyramide in Roth die entsprechenden Projectionen einer concaven Pyramide in Blau zugefügt, so erschien jedem Auge der sechsseitige Stern in verschiedenen Farben. Das Relief einer Pyramide kam nur zu Stande, wenn die Intensität der zweiten farbigen Zeichnung sehr vermindert wurde.

Wurde die eine Projection mit weifsen Linien auf schwarzem Grunde, die andere mit schwarzen Linien auf weifsem Grunde ausgeführt, so erschien das Relief mit grauen Flächen, die wie Graphit glänzten und von nebeneinanderliegenden blendend weifsen und tief schwarzen Linien begrenzt waren. Die weifsen Linien lagen auf der rechten Seite der schwarzen, wenn die Zeichnung mit weifsen Linien links, die mit schwarzen rechts eingeschoben war. Aehnlich verhielten sich Projectionen in verschie-

(1) Pogg. Ann. LXXXIII, 169.

Stereoscope.

denen Farben; auch hier lagen die zwei farbigen Linien nebeneinander und zwar gegen die Zeichnung gekreuzt. — Zwei Projectionen mit schwarzen Linien, die eine auf rothem, die andere auf grünem Papier, gaben ein Relief auf fast farblosem Grunde. Durch ein violettes Glas betrachtet erschienen wieder doppelte Contouren in hellblauer und dunkelbrauner Färbung nebeneinander. — Zur Erläuterung dieser Phänomene erinnert Dove an seine und Plateau's Beobachtung, dafs das Auge nicht vollkommen achromatisch sei. Eine Lichtflamme, durch ein violettes Glas betrachtet, erscheine aufserhalb der deutlichen Sehweite von einem blauen Rande, in gröfserer Nähe als derjenigen des deutlichen Sehens von einem rothen Rande eingefafst. Eine feine weifse Linie auf schwarzem Grunde müsse, durch ein rothes Glas betrachtet, weiter vom Auge entfernt werden, um deutlich gesehen zu werden, als beim Betrachten durch ein blaues Glas. Die Accommodation des Auges sei also für jede Farbe eine andere (1), daher, wenn beiden Augen derselbe Gegenstand in verschiedenen Farben dargeboten werde, die Bilder auf eine Fläche projicirt werden, welche nicht im Durchschnittspunkt der Sehrichtungen liege; hierdurch entstehe die seitliche Verschiebung. Wenn man weifse Gegenstände betrachte, nehme das Auge eine mittlere Accommodation an.

Verschiedenfarbige Flächen müssen nach Dove voreinander erscheinen. Wenn die Schnittfläche einer abgekürzten Pyramide in der einen Projection mit Blau, in der anderen mit Gelb angelegt wurde, glaubte Dove, bei der Vereinigung Beider zu Grün die eine Farbe durch die andere durchschimmern zu sehen. Die Farbe erschien wie mit einem Firnifs überdeckt. Durch ein violettes Glas betrachtet, wobei beide Elementarfarben ungefähr gleiche Intensität annahmen, erschien die Mischfarbe spiegelnd, wie

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 217; ferner Jahresber. f. 1849, 147 u. 148.

Stereoscope. ein polirtes Metall. Schwarze und weifse Flächen gaben im Stereoscope combinirt einen Blei- oder Zinnglanz. Dove schliefst aus diesen Versuchen einestheils, dafs die Vorstellung des Glanzes immer durch zwei Reflexionen an hintereinander liegenden Flächen (»äufserlich gespiegeltes Licht in Verbindung mit innerlich gespiegeltem oder zerstreutem«) entstehe, eine Folgerung, deren Anwendung auf das, was man Glasglanz, Diamantglanz, Metallglanz nennt, nicht recht einleuchtet. Anderntheils schliefst Dove, dafs sich Schwarz und Weifs in Beziehung auf das Auge gerade so verhalten, wie zwei ungleich brechbare Farben. Die *Irradiation* z. B. habe nur in einer für Schwarz und Weifs ungleichen Accommodation des Auges ihren Grund. Endlich spricht Dove als Gesammtresultat noch folgenden Satz aus: Das Accommodationsvermögen (soll wohl heifsen: die Accommodation) des Auges ändert sich, wenn es dieselbe Farbe in verschiedener Intensität sieht, in derselben Weise, als wenn es verschiedene Farben von gleicher Intensität betrachtet, und zwar verhält sich das Hellere zum Dunkleren, wie eine mehr brechbare Farbe zu einer weniger brechbaren. — Der genannte Physiker macht dann noch auf einige practische Consequenzen aus seinen Beobachtungen, namentlich bezüglich der Einrichtung von Drucken und von in den Text eingefügten Figuren, aufmerksam.

Täuschung beim Körperlichsehen. Haldat (1) bemerkt in einigen Notizen über den Gesichtssinn unter Anderem, dafs man bei Anwendung nur Eines Auges ein vertieftes Gypsmodell, wenn es von Vorn senkrecht erleuchtet sei, leicht für erhaben halten könne, da hier unser Urtheil weder durch die Beschaffenheit der Projectionen in beiden Augen, noch durch den Schatten unterstützt sei.

Subjective Farben. Brücke (2) hat eine Reihe interessanter Beobachtungen über subjective Farben angestellt und ist zu einigen

(1) Compt. rend. XXXII, 357. 397. 441; Instit. 1851, 106. — (2) Pogg. Ann. LXXXIV, 418; Arch. ph. nat. XIX, 122; kurze Anzeige in Wien. Acad. Ber. 1850, October, 232.

neuen Resultaten gelangt. Es verdienen solche Beobachtungen um so sorgfältigere Beachtung, als sie, wegen ihrer verderblichen Wirkung auf die Augen, nur selten in grofser Vollständigkeit angestellt werden. Bei der ersten Beobachtung liefs Brücke das eine Auge entweder mit Sonnen- oder mit Lampenlicht so bestrahlen, dafs nicht durch die Pupille, sondern nur durch die durchscheinenden Hüllen des Auges Licht eindringen konnte, während das andere Auge völlig beschattet war. Wurde nun ein dunkler Gegenstand (eine schwarze Scheibe von 1. Zoll Radius) so betrachtet, dafs er sich auf eine weifse Scheibe projicirte, so erschien er dem bestrahlten Auge roth, dem beschatteten grün gefärbt. Schliefst man ein um das andere Auge rasch, so erscheint die weifse Scheibe dem bestrahlten Auge grün, dem beschatteten roth. Beschattet man beide Augen, so verschwindet der Farbenunterschied. Brücke erklärt denselben aus dem rothen Schimmer, welchen das durch die Hüllen des Auges dringende Licht im Innern verbreitet und gegen welchen Weifs dann wie Grün erscheint, während der Gegensatz gegen dieses Grün im beschatteten Auge den Eindruck von Roth hervorruft. Ein dunkler, nur schwach vom diffusen Licht getroffener Gegenstand färbt sich im grünen Feld durch den Contrast roth, im rothen Felde grün. Bei der rothen Färbung hat indessen auch das im bestrahlten Auge verbreitete rothe Licht Antheil. Man kann es als ein Argument für die Richtigkeit der Erklärung ansehen, dafs durch das Vorschieben eines rothen Glases zwischen die Lichtquelle und das bestrahlte Auge Nichts an der Erscheinung geändert wird, während beim Einschieben eines grünen Glases der Farbenunterschied verschwindet. Bei ganz homogenem Lichte, wie bei demjenigen einer gesalzenen Weingeistflamme, nahm Brücke ebenfalls die Erscheinung nicht wahr.

In einer zweiten Versuchsreihe war das Zimmer verfinstert, und eine Oeffnung im Laden nacheinander mit einem

Subjective Farben.

rothen, grünen, violetten, blauen und gelben Glase geschlossen. Eine schwarze Scheibe, welche in der Richtung gegen die farbige Oeffnung gehalten wurde, erschien :

vor dem rothen Glase grün
» » grünen » grün mit schmalem rothen Rande
» » violetten » blau-violett
» » blauen » schwach blau oder grün
» » gelben » schwach blau oder gelbgrün.

Brücke macht darauf aufmerksam, wie man sich bei diesen Versuchen mit subjectiven Farben hüten müsse, allzurasch zu generalisiren und z. B. aus dem Auftreten des complementären Tones für eine Farbe ein Gleiches auch für andere Farben anzunehmen. Uebrigens hat Fechner (1) schon diese Vorsicht in gröfster Ausdehnung geübt.

Wenn die schwarze Scheibe vor dem farbigen Glase so bewegt wurde, dafs man in den beiden äufsersten Lagen, wo die Geschwindigkeit Null ist, zwei deutlich begrenzte Scheiben sah, welche indessen in der Mitte sich noch theilweise deckten, während der übrige Theil der Bahn nur als ein matter Schimmer erschien, so traten neue Farbenerscheinungen auf. Es seien a die äufseren, sich nicht deckenden Theile, m der mittlere sich deckende Theil der Scheiben, so zeigten sich folgende Färbungen :

Farbe des Glases	Farbe von a	Farbe von m
Grün	Roth	Dunkelgrün
Violett	Dunkelgrün	Blau-Violett
Roth	Grün (das Roth durchschimmernd)	Grün

Die Farbe von a bei Anwendung des grünen Glases erklärt Brücke durch die Annahme, dafs ein durch das Grün in unmittelbarer Folge hervorgerufenes rothes Nachbild sich mit dem Grün des Grundes zu Grau neutralisire, dieses Grau aber durch eine Verstimmung, welche die Menge von benachbartem grünem Licht in unserm Sensorium hervorrufe, als Roth empfunden werde. Unter dieser Verstimmung in unserm Sensorium versteht Brücke das

(1) Pogg. Ann. L, 450 bis 470.

Nämliche, was Fechner und Andere die Contrastwirkung nennen, und er bringt eine grofse Zahl von Belegen bei, um die Contrastwirkung als ein Gesetz der sinnlichen und psychischen Eindrücke zu constatiren. Er will nun zwar die Complementärfarben nicht an und für sich als Gegensätze betrachten, ist aber der Ansicht, dafs wenn durch längeres Betrachten einer Farbe die Energie des Eindrucks allmälig verloren gehe, dann auch unsere Vorstellungen von Weifs verschoben und wir disponirt werden, das reine Weifs oder Grau für complementär gefärbt zu halten. Um die Frage zu entscheiden, ob die im ruhenden und bewegten Zustande der Scheibe inducirten Farben von einer eigenthümlichen Erregung des Netzhautfeldes herrühren, mit welchem sie empfunden werden, oder daher, dafs dasselbe für die der inducirten complementäre Farbe minder empfindlich geworden ist, — geht Brücke zunächst auf eine Betrachtung der Nachbilder ein, unter welchen er eine neue, bis jetzt noch nicht beachtete Klasse wahrgenommen hat. Er nennt *positive* Nachbilder solche, in welchen Dasjenige hell ist, was im Object hell ist, und Dasjenige dunkel, was im Object dunkel ist; *negative* Nachbilder, in welchen sich diese Verhältnisse umkehren. Er nimmt bei diesen Benennungen keine Rücksicht auf gleiche und complementäre Färbung, während Plateau gerade diese Unterschiede mit positiv und negativ bezeichnet hatte. Brücke findet zunächst die Beobachtungen von Fechner bestätigt, dafs nach dem Betrachten der Sonne durch ein gefärbtes Glas beim Schliefsen der Augen und Abhalten des äufseren Lichts ein positives, gleichfarbiges Nachbild auftritt, welches dann in ein negatives complementäres übergeht, dafs hierauf in mehreren Abwechslungen positive und negative Bilder folgen, dafs das positive zuerst, endlich auch das negative ausbleibt; dafs der Uebergang vom Negativen in's Positive vom Rande nach der Mitte des Bildes hin, der Uebergang vom Positiven in's Negative von der Mitte nach dem Rande hin erfolgt. Er findet ferner, dafs

Subjective Farben.

das sogenannte Abklingen der Farben (1) nur an den positiven Bildern und zwar um so deutlicher wahrgenommen wird, je mehr sich das erregende Licht dem weifsen nähert. Bei Anwendung homogenen Lichtes nahm Brücke das Abklingen nicht wahr.

Die positiven Nachbilder hat Fechner aus einer fortdauernden Erregtheit der vorzugsweise vom Licht getroffenen Stelle der Netzhaut, die negativen Nachbilder aus einer nachfolgenden Ermüdung derselben erklärt. Für das Letztere gilt als Bestätigung, dafs die hellen Parthieen der negativen Nachbilder, wenn man etwas Licht in's Auge gelangen läfst, heller werden. Brücke hat diese Thatsache bestätigt und wahrgenommen, dafs sich die positiven Bilder umgekehrt verhalten. Bei ihnen erhellt sich, wenn man die Augen etwas öffnet, vorzugsweise der dunkle Grund, und wenn man das positive Nachbild bei ganz geöffneten Augen auf eine weifse Fläche projicirt, so erscheint es dunkel, also negativ, und complementär gefärbt zu dem vorherigen positiven Nachbild. Wenn man z. B. frei in die Sonne sieht und ein grünes positives Nachbild hat, so wird es in ein negatives rothes verwandelt, wenn man es auf weifsen Grund projicirt. Brücke drückt das Resultat dieses verschiedenen Verhaltens positiver und negativer Nachbilder allgemein so aus : Empfindet das Auge im dunkeln Sehfelde ein positives Nachbild, so ist es objectiv unempfindlich gegen die Farben, welche ihm subjectiv erscheinen. Empfindet dagegen das bedeckte Auge ein negatives Nachbild, so ist es objectiv unempfindlich gegen dieselben Farben, deren Empfindung ihm im subjectiven Lichte (2) mangelt. Diese Sätze hält Brücke sowohl unverträglich mit der Plateau'schen Ansicht einer selbstständigen Erregung der betreffenden Netzhautstelle, weil dann dieselbe Farbe, welche ihm subjectiv im dunkeln

(1) Fechner in Pogg. Ann. L, 445. — (2) Zur Erläuterung dieses Ausdrucks citirt Brücke einen Theil der Fechner'schen Abhandlung Pogg. Ann. XLIV, 516.

Sehfelde erscheine, auch in das objectiv erleuchtete sich übertragen müsse, als auch mit der Fechner'schen Annahme einer Ermüdung als Ursache des negativen Bildes, weil die Farbe, für welche das Auge objectiv unempfindlich sei, auch im subjectiven Lichte schwinden müsse.

Brücke hat übrigens noch eine andere Art und zwar positiv complementäre Nachbilder beobachtet, welche eintreten, unmittelbar nachdem die Einwirkung eines intensiven und lebhaft gefärbten Lichtes aufgehört hat. Wegen ihrer kurzen Dauer sind diese Nachbilder leicht zu übersehen. Eine Lichtflamme, durch ein rothes Glas betrachtet, giebt unmittelbar nach dem Schliefsen der Augen ein grünes, mit dem objectiven fast gleich helles Bild. Die Wahrnehmung von Purkinje, dafs bei mäfsig raschem Schwingen einer glühenden Kohle das nächste Stück der Bahn roth und dann nach einem kurzen dunkeln Zwischenraum ein grünes Bogenstück gesehen wird, rechnet Brücke zu dieser Klasse von Nachbildern.

Nach allem diesem ist die vollständige Reihe von Erscheinungen nach Einwirkung intensiven homogenen Lichtes folgende : Fast unmittelbar beim Erlöschen des primären Lichteindrucks entsteht ein meist momentanes, positives, complementär gefärbtes Nachbild; dann nach einer Pause das erste positive identisch gefärbte Nachbild, hierauf ein negatives complementäres u. s. f. in mehreren Abwechslungen. Bei Anwendung von nicht homogenem Licht tritt das Abklingen der Farben hinzu, am Vollständigsten bei weifsem oder fast weifsem Lichte; dann aber fehlt das erste kurz dauernde complementare Nachbild. Uebrigens tritt überhaupt die Reihe der beschriebenen Erscheinungen nur nach sehr heftigem Lichtreiz ein.

Indem Brücke nunmehr zur Erklärung der oben (S. 196) beschriebenen Erscheinungen zurückgeht, behauptet er, dafs die Farben, welche auf der schwarzen Scheibe im farbigen Lichte inducirt werden, auf positiven Erregungszuständen der Netzhaut beruhen. Das Roth, welches die sich nicht

Subjective Farben.

deckenden Theile der vor dem grünen Glase bewegten Scheibe annehmen, sei das erste unmittelbare complementäre Nachbild; dasselbe trete auch dann auf, wenn man die Scheibe plötzlich in das Feld des grünen Glases bringe und ruhen lasse. Nach diesem rothen Bild erscheine die Scheibe einen Augenblick dunkel und dann verbreite sich vom Rande her ein grünlicher Schimmer. Aehnliches beobachtet man bei dem violetten Glase; bei dem rothen sei diefs nicht möglich, weil hier die inducirte Farbe selbst complementär sei.

Endlich bemerkt Brücke noch, dafs er gefunden habe, dafs, bei Anwendung des grünen und violetten Glases, die auf der schwarzen Scheibe inducirten Farben complementäre Nachbilder hervorrufen, während das Feld des gefärbten Glases, also die inducirende Farbe, im Nachbilde dunkel, ohne deutliche Färbung erscheine.

An einer andern Stelle theilt Brücke (1) einen interessanten Versuch von H. Meyer über subjective Gesichtserscheinungen mit. Wenn man zwei ganz gleiche, innen geschwärzte Röhren von 17 Centim. Länge und 3 Centim. Weite, deren eine am unteren Ende bis auf eine centrale Oeffnung von 3 bis 4 Millimeter Durchmesser geschlossen ist, so vor beide Augen hält, dafs die kleine Oeffnung der einen und die grofse Oeffnung der anderen Röhre concentrisch im Sehfelde zu liegen scheinen, so erblickt man die helle centrale Oeffnung zunächst von einem dunkeln Hofe umgeben, welcher allmälig nach dem Rande der gröfseren Oeffnung hin heller wird. Mit Recht betrachtet Brücke diefs als einen Beweis, dafs die Contrasterscheinungen nicht aus einem blofsen Erregungszustand der Netzhautfasern erklärt werden können, sondern dafs eine Fortwirkung des Erregungszustandes auf das Centralorgan angenommen werden mufs, wodurch auch den Netzhautfasern des andern Auges dieselbe Disposition mitgetheilt wird.

(1) Wien. Acad. Ber. VII, 454 (1851, October).

Subjective Farben.

Von Seguin (1) sind ebenfalls Beobachtungen über Nachbilder mitgetheilt worden. Er sagt, wenn man nach dem Betrachten eines glänzenden Gegenstandes die Augen schliefse und im Nachbild die abklingenden Farben vom Rande nach der Mitte hin vorschreiten, werde dieser Procefs dann beschleunigt, wenn man die Augen auf eine weifse Fläche richte.

Sinsteden (2) beschreibt Beobachtungen über subjective Complementärfarben, welche auftraten, wenn er eine orangefarbige, sectorenweise ausgeschnittene Scheibe vor einer weifsen Scheibe rotiren liefs.

Montigny (3) hat Mittel angegeben, um einen deutlichen Eindruck von schnellbewegten Körpern, wie z. B. von den Zähnen eines rotirenden Rades zu erhalten. Unter andern schlägt er vor, den Gegenstand durch ein Fernrohr zu betrachten und diesem kleine Stöfse zu geben, so dafs es in Oscillationen versetzt werde. Bei jedem Stofs trete der bewegte Körper sichtbar hervor. Die Erklärung, wie sie Montigny gegeben und Plateau vervollständigt hat, ist uns nicht verständlich genug, um darüber berichten zu können.

Sinsteden (4) citirt eine Stelle aus dem Lucrez, welche bereits die Beschreibung der stroboscopischen Scheiben enthält.

Chemische Wirkung des Lichtes.

R. Hunt (5) kommt am Ende der schon im vorjährigen Berichte (6) kurz erwähnten Darlegung des jetzigen Standpunktes (1850) unseres Wissens über die chemische Wirkung der Lichtstrahlen zu folgenden Schlufssätzen : Die Strahlen von verschiedener Leuchtkraft und Farbe äufsern chemische Wirkung von ungleicher Stärke und Art. Die hellsten Strahlen wirken am Schwächsten auf unorganische Substanzen; die weniger leuchtenden und dunkeln Strahlen

(1) Compt. rend. XXXIII, 642; Phil. Mag. [4] III, 77. — (2) Pogg. Ann. LXXXIV, 45. — (3) Instit. 1851, 332. — (4) Pogg. Ann. LXXXIV, 448. — (5) Report of the 20. British association for the advanc. of science, 137. — (6) Jahresber. f. 1850, 193.

Chemische Wirkung des Lichtes.

äufsern dagegen eine sehr kräftige chemische Wirkung. Auf organische Materien wirken die hellsten Strahlen am Stärksten, indem sie namentlich die Lebenskraft anregen. Man trifft daher chemische Wirkung in allen Theilen des Spectrums an, in einigen Theilen ist sie positiv, erregend (*exciting*), in andern negativ, zurückführend (*depressing*). So vermögen die hellen Strahlen die chemische Einwirkung der wirksamsten Strahlen auf unorganische Materien gänzlich zu verhindern. Die chemische Wirkung ist demnach als eine der leuchtenden geradezu entgegengesetzte zu betrachten. Auch Wärmestrahlen vermögen chemische Zersetzung hervorzurufen. — Die chemische Wirkung ist erforderlich zum Keimen der Samen; Licht, um die Zersetzung der Kohlensäure in den Pflanzen hervorzurufen; Wärme zur Entwicklung der reproductiven Functionen der Pflanzen. — Die Phosphorescenz wird durch die chemischen, nicht durch die leuchtenden Strahlen eingeleitet. Electrische Processe werden durch die chemischen Strahlen befördert, durch die leuchtenden verzögert.

Draper (1) hat sich in neueren Untersuchungen über die chemische Wirkung des Lichtes die Beantwortung der beiden Fragen zur Aufgabe gemacht, welche Veränderung bei solchen Vorgängen der Strahl und welche die seinem Einflusse ausgesetzte Atomengruppe erfährt. Der genannte Forscher ist der Ansicht, dafs die Molecüle aller Körper in Schwingungen begriffen sind und eine Uebertragung der Schwingungsbewegung von diesen Molecülen zum Aether uud umgekehrt stattfindet, vermöge deren Körper, welche stärker schwingen, als andere, diesen letzteren einen Theil ihrer Bewegung mittheilen. Die Herstellung des Temperaturgleichgewichtes ist die Folge dieser Uebertragung. Da die Atome, welche das Molecül eines zusammengesetzten

(1) Phil. Mag. [4] I, 368; J. Phys. Ausl. III, 170; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 705; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 153; Arch. phys. nat. XVIII, 41; J. Pharm. [3] XX, 253.

Körpers constituiren, nicht gleiches Gewicht besitzen, so nehmen sie, Draper's Ansicht zu Folge, nicht mit gleicher Leichtigkeit eine gewisse Schwingungsbewegung an; daher es kommen kann, dafs die zuerst bewegten sich von den übrigen trennen. Er untersucht nun, wie dieser chemisch zersetzende Effect von der *Stärke*, von der *Dauer* und von dem *Polarisationszustand* der einwirkenden Strahlen abhängig sei.

Chemische Wirkung des Lichtes.

In der ersten Beziehung ergab sich als Gesammtresultat, dafs eine Steigerung der Intensität des Lichtes zwar die Quantität solcher Zersetzungen vermehrt, welche auch bei geringerer Lichtstärke schon stattfinden, dafs aber Zersetzungen von Körpern, welche schwächerem Lichte widerstehen, auch durch stärkeres Licht nicht erhalten werden, es sei denn, dafs die das Licht begleitende Wärme solche herbeiführe. Draper verdichtete das Sonnenlicht 625mal mit einer Convexlinse, welche durch ein Uhrwerk so geführt wurde, dafs ihr Brennpunkt constant an die nämliche Stelle fiel. Bei 20° Temperatur im Schatten konnte Kupfer in diesem Brennpunkte geschmolzen werden, ebenso Eisen in einer Perle von phosphorsaurem Natronammoniak.

Chlor zersetzte an dieser Stelle das Wasser mit gesteigerter Lebhaftigkeit, Jod und Brom gaben keine Wasserzersetzung, Chlorsilber und Kupferoxydul wurden geschmolzen, Cyanquecksilber wurde sublimirt, keiner dieser Körper aber zersetzt. Oxalsaures Eisenoxyd entwickelte im Brennpunkt Kohlensäure weit rascher, als im unverdichteten Sonnenlicht, aber der Niederschlag von gelbem oxalsaurem Eisenoxydul veränderte sich nicht weiter.

Die Wirkungen bei Versuchen mit Sauerstoff- und Schwefelverbindungen des Blei's, Quecksilbers, Zinns, Mangans, Chroms, Wolframs und mit Berlinerblau konnten sämmtlich auf Rechnung der erhöhten Temperatur gesetzt werden.

Chemische Wirkung des Lichtes.

Draper bildete sich die Ansicht, dafs chemische Wirkung des Lichtes unzertrennlich von der Absorption des Strahles und dieser proportional sei. Wenn eine Lösung von oxalsaurem Eisenoxyd in zwei concentrischen Glasröhren dem Lichte ausgesetzt wurde, begann die Wirkung im inneren Gefäfse erst, wenn die umgebende Lösung im äufseren Gefäfse farblos geworden war. Wurde bei erhöhter Temperatur die Farbe der Lösung braun und die Absorption dadurch gesteigert, so nahm auch die Zersetzung zu. Die prismatische Zerlegung des Lichtes, welches chemisch gewirkt hatte, lehrte, dafs derjenige Theil des Spectrums, welcher am Kräftigsten gewirkt hatte, vorzugsweise absorbirt war. Ein Strahl, welcher eine Daguerre'sche Platte getroffen, ein Gemenge von Chlor und Wasserstoff, oder eine Lösung von zweifach-chromsaurem Kali durchdrungen hat, übt auf dieselbe Substanz zum Zweitenmale keine zersetzende Wirkung mehr aus. Nur wenn er durch eine sehr verdünnte Lösung ging, übt der Strahl, wenn er durch Reflexion nochmals durch dieselbe zurückgesendet wird, eine zersetzende Wirkung aus. So fand z. B. Draper beim Einsenken eines mit verdünntem Chlorwasser gefüllten Kölbchens in Quecksilber, in welches der Strahl eben noch am oberen Theil der Kugel eintreten konnte, eine dreimal so grofse chemische Wirkung, als wenn ein gleich intensiver Strahl auf das nämliche Kölbchen aufserhalb des Quecksilbers traf. Das umgebende Quecksilber bildete im ersten Falle einen den ganzen Kolben umschliefsenden Reflector und verhinderte andrerseits die Temperaturerhöhung.

Dafs eine gelbe Jodsilberschichte leichter zersetzt wird, als eine andere von stahlgrauer Färbung, erklärt Draper daraus, dafs bei der ersteren die vorzugsweise wirksamen Strahlen absorbirt, bei der letzteren die nämlichen aber gröfstentheils reflectirt werden.

Doch spricht der genannte Forscher im Verlauf seiner Abhandlung auch noch eine andere Ansicht über den Grund

dieses Unterschiedes aus. Er präparirte eine Silberplatte durch allmäliges Decken mit Schirmen so, dafs die Farben, welche den verschieden dicken Jodsilberschichten entsprachen, in parallelen Streifen nebeneinander zu sehen waren. Die ungleiche Wirkung des auf die ganze Platte gleichmäfsig einfallenden Lichtes sprach sich hier deutlich aus. Draper sagt, dafs man die Interferenz der an der vorderen und hinteren Fläche reflectirten Strahlen als die Ursache der verstärkten oder geschwächten Wirkung ansehen könne. Die Dicken zweier veränderten gelben Schichten verhielten sich nach Draper wie 2 : 1, während die dazwischenliegende unveränderte Schichte die Dicke $1\frac{1}{2}$ hatte. Er giebt ferner an, durch Einwirkung des prismatischen Spectrums auf eine gleichmäfsig präparirte Silberplatte chemische Veränderungen im Roth und Blau, dagegen keine Wirkung im äufsersten Roth, im Gelb und aufserhalb des Violett erhalten zu haben. Nehme man die Wellenlänge des wirksamen Roth zu 1 an, so sei die des wirksamen Blau 2, die der unwirksamen Strahlen seien $\frac{1}{2}$, $1\frac{1}{2}$, $2\frac{1}{2}$.

Chemische Wirkung des Lichtes.

Den Polarisationszustand der Strahlen fand Draper ohne allen Einflufs auf das Resultat der chemischen Einwirkung. Die Versuche, welche er bei dieser Gelegenheit machte, den electrischen Funken oder das Licht des galvanischen Bogens durch starke Electromagnete zu polarisiren, lieferten nur negative Resultate.

Was die Veränderungen der Substanzen unter dem Einflufs der Lichtstrahlen betrifft, so giebt Draper über diesen Punkt nur wenig Positives. Den Umstand, dafs gewisse Atome eines zusammengesetzten Molecüls den Schwingungen eines Strahles leichter folgen als andere und sich darum losreifsen, betrachtet er nicht als die einzige Ursache der Zersetzungen. Das Beispiel des Phosphors zeige am deutlichsten, sagt Draper, dafs selbst einfache Substanzen unter dem Einflufs des Lichtes Veränderungen erleiden, welche sich auch auf ihr chemisches Verhalten gegen andere Körper erstrecken. Der Phosphor werde

Chemische Wirkung des Lichtes.

durch das Licht geröthet, in seiner Consistenz geändert, aus seiner Lösung in Aether gefällt, er sei in diesem Zustande schwerer oxydirbar. Draper glaubt, dafs der als Phosphorsäure in die Pflanzen tretende Phosphor, durch das Licht in den passiven Zustand versetzt, sich vom Sauerstoff trenne, um in Verbindung mit dem Proteïn und mit den öligen Bestandtheilen der Pflanze zu treten. Aehnlich denkt er sich die Zersetzung der Kohlensäure unter dem Einflufs des Lichtes.

Electrische Ströme durch chemische Einwirkungen des Lichtes.

E. Becquerel (1) hat sich der Silberplatten, welche er zum Behufe der Darstellung farbiger Lichtbilder auf eine neue Art präparirte, zur Fortsetzung seiner Untersuchungen (2) über electrische Ströme, welche durch chemische Wirkungen der Lichtstrahlen hervorgerufen werden, bedient. Die Platten werden als positive Pole eines Bunsen'chen Paares in eine Mischung von 1 Volum gewöhnlicher Salzsäure mit 8 bis 10 Volumen Wasser getaucht, als negativer Pol wird ein Platinstreifen eingesenkt und man läfst den Strom so lange fortdauern, bis die Silberplatte, indem sie sich mit immer dickeren Schichten von Chlorsilber bedeckt und dabei die Reihe der Newton'schen Farben durchläuft, das Violett der vierten Ordnung angenommen hat. Man darf die negative Polplatte nicht zu nahe bringen und mufs die Silberplatte fleifsig drehen, wenn der Ueberzug so gleichmäfsig werden soll, als es der Zweck erfordert. Zwei Silberplatten, welche so in möglichst gleicher Weise überzogen worden sind, werden dann, nachdem sie abgewaschen, auf 150° bis 200° erhitzt, bis sie rosenrothe Färbung annehmen. Sie werden damit zur Aufnahme von farbigen Bildern geeignet, und zugleich unempfindlich gegen alle Strahlen aufserhalb des leuchtenden Spectrums. Becquerel stellte die Platten nebeneinander,

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXII, 176; J. Phys. Ausl. III, 408; im Ausz. Compt. rend. XXXII, 83; Instit. 1851, 26; Arch phys. nat. XVI, 315; J. Phys. Ausl. I, 317; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 165. — (2) Compt. rend. IX, 561.

parallel der Vorderfläche eines Glasgefäſses, dessen übrige Wände geschwärzt waren, in einem dunkeln Zimmer auf und verband sie mit den Poldrähten eines Galvanometers mit 3000 Umwindungen. Er lieſs durch eine Spalte in einem vor beiden Platten aufgestellten Schirme einen ins Zimmer dringenden Sonnenstrahl auf die eine Platte fallen. Sogleich wurde die Multiplicatornadel heftig in Bewegung gesetzt, einen Strom anzeigend, welcher von der beschienenen Platte durch den Multiplicator zur anderen Platte ging. Soll die Ablenkung nicht mehr als 20 bis 30° betragen, so dürfen die Sonnenstrahlen nur einen sehr kleinen Theil der Platte treffen. Das Licht einer Wachskerze, in 1 Decimeter Abstand von der Platte aufgestellt, lenkte die Nadel um 12 bis 15° ab.

Electrische Ströme durch chemische Einwirkungen des Lichtes.

Wenn die mit Chlorsilber bedeckte Platte nicht vor dem Versuche erhitzt worden war, nahm der Strom die umgekehrte Richtung; dasselbe fand statt, wenn die Platten mit Brom- oder Jodsilber bedeckt waren. Bei hinlänglich dicker empfindlicher Schichte erhält sich die Wirkung bei gleicher Lichtintensität längere Zeit constant. — Bei der Vergleichung der electromotorischen Wirkung der verschiedenen Theile des Farbenspectrums fand Becquerel dieselbe in der Nähe der Linie E, also im hellsten Theile des Farbenbildes, am Stärksten. Ueber die Linie H im Violett erstreckte sich die Wirkung nicht.

Um die Abhängigkeit der Stromstärke von der Lichtintensität auszumitteln, concentrirte Becquerel das ins Zimmer dringende Sonnenlicht mittelst einer Linse, und indem er die vom Brennpunkt aus divergirenden Strahlen in verschiedenem Abstand durch eine gleich groſse Oeffnung dringen lieſs, traf das Licht mit ungleichen Intensitäten auf die Silberplatte. Um die Stromintensität constant zu erhalten, verkleinerte Becquerel die Oeffnung im Schirme mittelst einer mikrometrischen Verschiebung, bis die Ablenkung wieder die nämliche geworden war. Es stellte sich indessen kein einfaches Verhältniſs heraus. Licht, welches

Electrische Ströme durch chemische Einwirkungen des Lichtes.

durch die doppelte Oeffnung mit halber Intensität gegangen war, hatte eine stärkere Wirkung, als bei der einfachen Oeffnung und Intensität.

Becquerel fügt am Schlusse seiner Abhandlung noch Betrachtungen über die Natur der chemischen Einwirkung des Lichtes auf die Molecüle der empfindlichen Schichte hinzu.

Farbige Lichtbilder.

Nièpce de St. Victor (1) hat, indem er die Entdeckung E. Bequerel's (2) der Darstellung farbiger Lichtbilder weiter verfolgte, eine sehr grofse Anzahl von Chlormetallen der Untersuchung unterworfen. Er glaubt, als allgemeines Resultat aussprechen zu dürfen, dafs die Chlorverbindungen, welche der Weingeistflamme eine gewisse Farbe ertheilen, die in den Lösungen dieser Verbindungen gechlorten Silberplatten zur photographischen Aufnahme der nämlichen Farbe vorzugsweise geeignet machen. Nièpce bemerkt, dafs nur ganz reines Silber lebhafte und schöne Farben gebe, bei 0,718 Feingehalt der Legirung werden die Farben schon trüb. Er wandte die Chlorverbindungen mit Wasser immer im Gewichtsverhältnifs von 1 : 3 an; bei Anwendung von Salzsäure mit einem Kupfersalze verdünnte er mit ein Zehntel Wasser. Mischungen aus mehreren Substanzen wurden durch Filtriren und Abgiefsen möglichst klar dargestellt und immer nur in solcher Menge angewendet, um zwei Platten zu präpariren, da die Lösungen sehr rasch an Wirksamkeit verlieren. Die vollständig gereinigte Silberplatte wird einige Minuten in die Lösung getaucht, bis sich eine hinreichend dicke Schichte gebildet hat. Sie wird mit Wasser abgespült über der Weingeistlampe getrocknet und erhitzt, wobei sie sich dann rothbraun, kirschroth, dann hellroth, röthlichweifs und endlich ganz weifs färbt. Es ist indessen am besten, bei der kirsch-

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXII, 373; Compt. rend. XXXII, 834; Instit. 1851, 178; Pogg. Ann. Ergzsbd. III, 442; J. Phys. Ausl. II, 406; Arch. ph. nat. XVII, 260; Ann. Chem. Pharm. LXXX, 162; Dingl. pol. J. CXXI, 206; Pharm. Centr. 1851, 585. — (2) Jahresber. f. 1849, 164.

rothen Färbung stehen zu bleiben; doch kommt das Bild in der Camera obscura auch dann immer erst in 2 bis 3 Stunden zu Stande.

Farbige Lichtbilder.

Für die photographische Darstellung der einzelnen Farben erwiesen sich die folgenden Chlorverbindungen am Geeignetsten: Für *Roth*, Chlorstrontium; für *Orange*, Chlorcalcium, Chloruranium; für *Gelb*, unterchlorigs. Natron, Chlornatrium, Chlorkalium, reines Chlorwasser, Salzsäure mit einem Kupfersalze; für *Grün*, Borsäure, Chlornickel, manche Kupfersalze; für *Blau* und *Indigo*, Doppelsalz von Kupferchlorid und Chlorammonium; für *Violett*, Chlorstrontium und schwefels. Kupferoxyd. Chlorwasserstoffsäure ertheilt der Alkoholflamme gelbe, blaue und grüne Farbe, und eine Silberplatte, mit dieser Säure präparirt, nimmt alle Farben an. Chlorantimon, chlors. Bleioxyd und Chlorzink, welche die Flamme weifs färben, sollen mit anderen Salzen, welche die Silberplatte zu einer Farbe disponiren, gemischt dem Bilde einen weifslichen Grund geben. Solche Körper, welche die Flamme gar nicht färben, sollen auch die Silberplatte nicht zur Aufnahme irgend einer Farbe geeignet machen.

Ueberhaupt stellt Nièpce die Chlorverbindungen bezüglich ihrer photographisch disponirenden Einwirkung auf Silber in vier Klassen zusammen. I. Die Verbindungen, welche die Silberplatte zur Aufnahme einer oder mehrerer Farben disponiren. Sie geben alle gefärbte Flammen: die Chloride von Eisen, Kalium, Kupfer, Nickel, die unterchlorigs. Salze von Natron und Kalkerde, Chlorwasser und feuchtes Chlorgas. — II. Verbindungen, welche keine farbige Flamme geben und Silber zwar photographisch, aber nicht photochromatisch disponiren: Chlor mit Arsen, Antimon, Brom, Jod, Schwefel, Wismuth, Gold oder Platin. III. Verbindungen, welche für sich weder gefärbte Flammen geben, noch die Silberplatte lichtempfindlich machen, aber mit einem Kupfersalze gemengt, indem sie Chlorkupfer bilden, photochromatisch disponiren: Chlor mit Aluminium,

Farbige Lichtbilder.

Baryum, Calcium, Cadmium, Kobalt, Mangan, Magnesium, Natrium, Phosphor, Silber, Strontium, Zink und Zinn. Salzsäure mit ein Zehntel Wasser und salpeters. Kupferoxyd gemischt disponirt für alle Farben. — IV. Die Verbindungen, welche mit einem Kupfersalze zusammen die Silberplatte nur photographisch, nicht photochromatisch disponiren, und für sich allein keine farbige Flamme, mit einem Kupfersalz eine grüne Flamme geben : Chlorquecksilber und chlors. Bleïoxyd.

Nièpce hat nicht untersucht die Verbindungen des Chlors mit Cerium, Chrom, Cyan, Iridium, Kohlenstoff, Molybdän, Palladium, Silicium, Rhodium, Titan, Wolfram, Zirkonium.

E. Becquerel (1) hat bezüglich einiger Punkte in vorstehender Arbeit die Priorität in Anspruch genommen.

Durch eine kurze Notiz erfährt man, dafs es Nièpce de St. Victor (2) gelungen sei, photographische Bilder mit allen natürlichen Farben darzustellen, und dafs das Verfahren von dem in seiner früheren Arbeit über farbige Flammen und farbige Lichtbilder (3) verschieden sei. Ein ähnlicher Erfolg soll von Hill (4) erzielt worden sein.

Letillois (5) hat angezeigt, er habe eine farblose Flüssigkeit entdeckt, mittelst deren es ihm gelungen sei, alle Farben des Spectrums auf weifsem Papier dauernd zu fixiren.

Brennpunkte der leuchtenden und der chemischen Strahlen. Dynactinometer.

Das schon im vorjährigen Berichte (6) erwähnte *Dynactinometer*, welches von Claudet construirt worden ist, um die photographische Kraft verschiedener Objectivlinsen mit einander vergleichen zu können, ist nun genauer beschrieben (7). Es besteht aus einer kreisförmigen,

(1) Compt. rend. XXXII, 862; — (2) Athenaeum, 16. Aug. 1851, Nr. 1242, p. 881; J. Phys. Ausl. II, 230. — (3) Vgl. S. 208 bis 210. — (4) Dingl. pol. J. CXX, 466, aus Mechan. Mag. 1851, Nr. 1443, 1444 u. 1446. — (5) Compt. rend. XXXIII, 71; Instit. 1851, 235; J. Phys. Ausl. III, 232; Dingl. pol. J. CXXI, 320. — (6) Jahresber. f. 1850, 194. — (7) Phil. Mag. [4] I, 478; Compt. rend. XXXII, 130; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 159.

Brennpunkte der leuchtenden und der chemischen Strahlen. Dynactinometer.

schwarz gefärbten Metallscheibe, welche sich um eine horizontale Axe dreht, die durch eine der ersteren parallel aufgestellte weifse Scheibe geht. Beide Scheiben haben Spalten in Richtung eines Halbmessers und sind etwas in Form einer Schraubenfläche gebogen, so dafs bei der Drehung der Axe die schwarze Scheibe über die weifse greifen und einen immer gröfseren Sector derselben decken kann. Dieser Sector trägt zwei concentrische Kreise. An dem weiteren ist eine Eintheilung in 20 kleinere Sectoren mit fortlaufender Numerirung von 1 bis 20, an dem engeren ist dagegen eine Theilung in 8 kleinere Sectoren angebracht, welche mit den Numern 0, 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 versehen sind. Wird die schwarze Scheibe durch ein Uhrwerk so gedreht, dafs sie in gleichen Zeitabschnitten, etwa einer Secunde, immer einen Sector mehr am weiteren Ringe der weifsen Scheibe bedeckt, so wird der photographische Effect des letzten Segmentes 20 mal gröfser sein, als der des ersten. Sind die Unterschiede bei dieser arithmetischen Reihe zu gering, so kann man die innere Reihe anwenden, indem man den ersten Sector immer bedeckt läfst, während der zweite 1 Secunde, der dritte 2 Secunden, der vierte 4 Secunden lang u. s. w. Strahlen in die Camera obscura sendet. Um zwei Objectivgläser zu vergleichen, soll man zwei möglichst gleich präparirte Silberplatten oder photographische Papiere in den betreffenden Apparaten dem Dynactinometer unter gleichen Winkeln gegenüberstellen. Giebt in dem einen Apparat der vierte, in dem andern der achte Sector das erste sichtbare Bild, so ist das Glas des ersten Apparates doppelt so wirksam, als das des zweiten. Von den Sectoren am inneren Ringe würden im ersten Apparat der vierte, im zweiten der fünfte Sector sich zuerst deutlich abbilden. Da man der gleichen Empfindlichkeit der angewendeten Platten nicht gewifs sein kann, so wird man sie zuerst am Photographometer (1) vergleichen; die Producte der am Photographo-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 233 u. Jahresber. f. 1849, 158.

Brennpunkte der leuchtenden und der chemischen Strahlen. Dynactinometer.

meter und der am Dynactinometer erhaltenen Zahlen verhalten sich dann umgekehrt, wie die Wirksamkeit der verglichenen Objectivgläser.

Claudet giebt an, mit den genannten Apparaten selbst an verschiedenen Theilen des nämlichen Objectivglases eine ungleiche Wirksamkeit wahrgenommen zu haben. Auch soll das Verhältnifs der Wirksamkeit zweier Objectivgläser ein veränderliches sein. Eine Trübung der Atmosphäre nämlich nehme jedesmal zuerst den brechbareren Theil des Spectrums und die dort befindlichen wirksamsten chemischen Strahlen weg, und lasse von den letzteren nur solche übrig, welche den mittleren Theil des Spectrums begleiten. Von der besonderen Art der Achromatisirung der Objectivgläser, ja selbst von einer schwachen, ihnen eigenthümlichen Färbung hänge es ab, ob dieselben mehr oder weniger von einer solchen Veränderung zu leiden hätten.

Wie schon früher mitgetheilt worden (1), hat Claudet zuerst den Unterschied des optischen und photographischen Brennpunktes hervorgehoben; er hat nunmehr die Verschiedenheit der Aufgabe in der Achromatisirung von Objectivgläsern für Telescope oder für photographische Apparate noch schärfer bezeichnet. Bei den ersteren besteht sie in einer möglichst vollständigen Sammlung aller leuchtenden Strahlen, bei den letzteren in der möglichsten Vereinigung aller chemisch wirkenden Strahlen. Die Berechnung der Brennweiten mufs hiernach verschieden gestellt werden.

Bei Anwendung nur kleiner Objectivöffnungen, wie sie beim Photographiren von Landschaften oder von architectonischen Gegenständen gebraucht werden, seien jene Unterschiede defshalb nicht bemerkbar, weil hier die Abweichungskreise aufserordentlich klein ausfallen müssen, daher manche Photographen jenen Wahrnehmun-

(1) Jahresber. f. 1849, 159.

gen widersprechen. Wo man aber beim Aufnehmen von Portraits zur Abkürzung der Wirkungszeit die volle Objectivöffnung anwendet, verdienen nach Claudet jene Umstände alle Aufmerksamkeit.

Photometer. Porro (1) hat ein Instrument construirt, welches die Bestimmung hat, für irgend ein als photographisches Objectiv dienendes Linsensystem die Brennweite der äquivalenten einfachen Linse zu messen. Er hat dem Instrument den Namen Phozometer gegeben.

Daguerrotypie. Claudet (2) hat besondere Vorrichtungen vorgeschlagen, um die Gefahr der Quecksilberdämpfe beim Daguerrotypiren zu vermeiden.

Eine eigenthümliche Methode, den Hintergrund auf Daguerrotypbildern zu behandeln, ist unter dem Namen Crayon-Daguerrotypieen von Mayall (3) beschrieben worden.

Glénison und Terreil (4) geben an, dafs man den Daguerre'schen Bildern die lästige Spiegelung nehmen könne, ohne ihrer Feinheit Eintrag zu thun, wenn man sie nach dem Waschen mit unterschwefligs. Natron mit Königswasser behandele. Es werde hierdurch das die hellen Stellen bildende Amalgam in ein Gemenge von Chlorsilber und Chlorquecksilber verwandelt; die Gegenwart des letzteren verhindere aber das Chlorsilber, sich am Lichte zu färben, während das Chlorsilber, welches an den Schattenparthieen des Bildes entstehe, sich schwärze. Die der französischen Academie vorgelegten Proben waren frei von Spiegelung, aber von etwas mattem Ansehen.

Silliman d. j., welcher schon früher (5) vereint mit Goode Versuche über das Daguerrotypiren mit galvanischem Lichte von 900 Daniell'schen Elementen angestellt hatte, giebt neuerdings Nachricht (6), dafs er gute Abbil-

(1) Compt. rend. XXXIII, 50. — (2) Instit. 1851, 311. — (3) Dingl. pol. J. CXIX, 76 u. CXX, 297, aus Practical Mechan. Journ. 1850, 191 u. aus Athenaeum 1851, 1220. — (4) Compt. rend. XXXII, 348; Instit. 1851, 74; J. Phys. Ausl. I, 554; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 166. — (5) Sill. Am. J. [1] XLIII, 185. — (6) Sill. Am. J. [2] XI, 417.

Daguerrotypie. dungen von Gypsfiguren und Portraits von lebenden Figuren mittelst des Lichtes einer Säule aus 50 Bunsen'schen Elementen erhalten habe.

Photographie. Aubrée, Millet und Leborgne (1) haben ebenfalls Photographieen bei electrischem Lichte unter Anwendung von Fluorbrom erhalten.

Talbot (2) hat Albuminschichten auf Glas so empfindlich zu machen gewufst, dafs sich beim Lichte des electrischen Entladungsfunkens eine Zeichnung oder Druckschrift, welche dem Objectivglase der Camera obscura gegenüber in rasche Rotation versetzt war, vollkommen deutlich abbildete. Er giebt die Beschreibung der Zubereitung, durch welche ein so aufserordentliches Resultat erzielt wurde, folgendermafsen an: Man mischt den reinsten Theil eines Eiweifses mit einem gleichen Volum Wasser, überzieht eine Spiegelplatte so gleichmäfsig wie möglich damit und trocknet scharf am Feuer. Die trockne Schichte darf kaum sichtbar sein; man taucht sie nun in eine Mischung von salpetersaurer Silberlösung mit Weingeist (3 Gran Salz auf 1 Unze Weingeist) und läfst abtrocknen, worauf das Albumin mit Farben spielt und härter und unlöslicher geworden ist. Nachdem man mit destillirtem Wasser abgewaschen, legt man eine zweite Albuminschicht auf, welche man bei etwas geringerer Hitze als die erstere trocknet. Hierauf kommt eine Lösung von Eisenjodür in Anwendung, welche man mit einem gleichen Volum Essigsäure, dann mit 10 Volumen Alkohol gemischt zwei bis drei Tage stehen gelassen hat, bis sie eine fahle Farbe und weinigen Geruch angenommen. Die Platte wird in diese Lösung getaucht, und nimmt dann einen gelblichen Ton an. Wie Talbot bemerkt, kann man diese Operationen im Tages-

(1) Compt. rend. XXXIII, 501; Instit. 1851, 355. — (2) Phil. Mag. [4] III, 73; Compt. rend. XXXIII, 623; Instit. 1851, 385; J. pr. Chem. LV, 280; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 171; Pharm. Centr. 1852, 140; Arch. phys. nat. XVIII, 318; kurze Anzeige Compt. rend. XXXII, 911; Instit. 1851, 201; Phil. Mag. [4] II, 154; J. Phys. Ausl. III, 49.

licht vornehmen und mufs nur die directen Sonnenstrahlen vermeiden. Nachdem man nun die Platte noch zweimal rasch in eine Lösung von 66 Gran salpeters. Silberoxyd auf 1 Unze Wasser, gemischt mit Essigsäure im Verhältnifs von 3 : 2, eingetaucht hat, ist dieselbe aufserordentlich empfindlich geworden und mufs nun sogleich in die dunkle Kammer gebracht werden. Nach stattgefundenem Lichteindruck wird das Bild durch Eintauchen in eine Lösung von schwefels. Eisenoxydul (1 Theil gesättigte Lösung auf 2 bis 3 Theile Wasser) hervorgerufen. In unterschwefligs. Natron wird es fixirt und erhält zugleich verstärkten Glanz. Nach nochmaligem Waschen überzieht Talbot die Bilder, um ihnen Schutz und Dauer zu verleihen, mit einer Firnifsschichte. Im durchgelassenen Lichte erscheint das Bild negativ, im reflectirten positiv. Talbot hat ihm darum den Namen eines *amphitypen* Bildes gegeben; er giebt an, dafs man durch Abänderung der Verhältnisse in den Mischungen das eine oder das andere Bild in entschiedenes Uebergewicht bringen könne.

Unter den Bemühungen, die Photographie zu fördern, sind in diesem Jahre als besonders nützlich diejenigen hervorzuheben, welche der Ausbildung von Methoden gewidmet waren, die positiven Bilder in weit kürzerer Zeit und somit um einen weit niedrigeren Preis darzustellen. Durch die folgende Präparirung des positiven Papiers gelang es Bayard (1), dasselbe so empfindlich zu machen, dafs positive Abdrücke im Sonnenlichte in einer Secunde, bei dem Lichte einer Carcel'schen Lampe in weniger als einer Stunde erhalten werden können. Zuerst taucht Bayard das Papier in eine Lösung von sieben Grammen Jodkalium, zwei Grammen Bromkalium, zwei Grammen kohlens. Ammoniak und einem Gramm Cyankalium in einem Liter Wasser, und läfst es, möglichst frei von Luftblasen,

(1) Compt. rend. XXXII, 552; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 169; Dingl. pol. J. CXX, 290; Pharm. Centr. 1851, 506.

Photographie.

bei gelinder Erwärmung eine Viertelstunde lang darin. Nachdem es getrocknet worden, kann es in einer Mappe aufbewahrt werden. Vor dem Gebrauche erhält das Papier eine zweite Präparirung. Es werden 10 bis 20 Gramm Jod zu 200 Grammen reiner Salzsäure gesetzt, und nach etwa 12 Stunden, nachdem man die Sättigung mit Jod durch häufiges Schütteln befördert hat, setzt man 75 Gramm destillirtes Wasser zu. Von dieser Mischung, nachdem sie vollkommen abgekühlt ist, giefst man etwas in eine Glas- oder Porcellanschale mit 5 bis 6 Centimeter hohen Rändern, legt ein Blatt des präparirten Papiers darüber und deckt mit einer matten Glastafel. Nach 4 bis 5 Minuten nimmt man das Papier weg, schwenkt es etwas in der Luft und bringt es auf eine Lösung von salpeters. Silberoxyd (1 Theil Salz auf 12 Theile Wasser). Nach 5 bis 6 Minuten hat das Blatt seine vorherige Färbung ganz verloren; man nimmt es dann weg und nachdem es vollkommen trocken ist, setzt man es der Wirkung des Lichtes aus, und von da an ist die Procedur die gewöhnliche. Das auf diese Weise präparirte Papier behält übrigens seine Empfindlichkeit mehrere Tage.

Blanquart-Evrard (1) hat dem Papier, welches nach seiner im vorjährigen Berichte (2) beschriebenen Methode präparirt ist, eine weitere Zubereitung gegeben, welche es möglich machen soll, in einem Tage 200 bis 300 positive Abdrücke eines negativen Bildes zu machen, wodurch der Preis eines solchen Abdruckes von 5 bis 6 Frcs. auf 5 bis 15 Centimes herabgesetzt werden könne.

Das schon vorläufig präparirte Blatt wird mit salpeters. Silberlösung so getränkt, dafs es eben durchsichtig wird, dann in ein Bad von Gallussäure getaucht, welcher 5 bis 10 Procent Essigsäure zugesetzt sind. Es genügt nun, das Blatt unter dem negativen Bilde zwischen zwei Spiegelplat-

(1) Compt. rend. XXXII, 555; Instit. 1851, 123; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 170; Dingl. pol. J. CXX, 292; Pharm. Centr. 1851, 506. — (2) Jahresber. f. 1850, 199.

Photographie.

ten 10 bis 20 Secunden lang dem Tageslichte, sei es im Schatten oder selbst im Innern der Zimmer, auszusetzen, und man kann dann unmittelbar zur Anfertigung eines folgenden Abdrucks übergehen. Das herausgenommene Bild entwickelt sich in 2 bis 5 Minuten unter den Augen des Arbeiters, und dieser mufs das weitere Vorschreiten durch Eintauchen in Kochsalzlösung hemmen. Der Ton des Bildes, welcher dem von mehr oder weniger dunkler Sepia gleichkommt, geht in's Schwarze über, wenn das Blatt in eine Lösung von unterschwefligs. Natron mit einigen Tropfen Essigsäure getaucht wird.

In einer weiteren Mittheilung giebt Blanquart-Evrard (1) die Mittel an, solche Bilder, welche wegen zu matten oder zu tiefen Tones werthlos seien, zu verbessern. Die zu dunkeln Bilder erhalten die passende Entfärbung durch Eintauchen in ein Bad von gewöhnlichem Wasser, welchem so viel Bromjod zugesetzt ist, um ihm eine leicht blafsgelbe Färbung zu ertheilen. Das Bromjod löst das Lichtbild auf; seine Wirkung ist namentlich im Tageslicht deutlich zu erkennen und kann in jedem Augenblick durch Eintauchen des Bildes in unterschwefligs. Natron gehemmt werden. — Um zu blasse Bilder tiefer zu färben, soll man sie zunächst mit Essigsäure tränken, wodurch das Blatt steif wie Pergament und durchsichtig wie Oelpapier wird. In diesem Zustand wird es dann in ein Bad von Gallussäure getaucht, welchem einige Tropfen von salpeters. Silberlösung zugesetzt sind. Die Schwärzung entwickelt sich äufserst rasch und wird durch Eintauchen in unterschwefligs. Natron nach Belieben unterbrochen. Blanquart-Evrard macht noch besonders darauf aufmerksam, dafs die Essigsäure bei dieser Methode die Aufgabe habe, die hellen Stellen des Bildes vor der vereinten Wirkung des Silbersalzes und der Gallussäure zu schützen. Er bemerkt endlich mit Bezug auf die S. 215 erwähnte Me-

(1) Compt. rend. XXXII, 689; Pharm. Centr. 1851, 507.

Photographie.

thode Bayard's, dafs man bei Anwendung der Jodverbindungen für positive Papiere vielmehr dahin streben müsse, hemmende, als allzubeschleunigende Mittel zuzufügen, damit man Papiere erhalte, welche sich nicht nur wenige Stunden, sondern Wochen und Monate lang in präparirtem Zustande aufbewahren lassen.

Legray (1) giebt eine Methode der Zubereitung photographischer Papiere an, welche vorzüglich darin einen Vortheil bietet, dafs man die Blätter vor dem Einbringen in die Camera obscura längere Zeit, und nach stattgefundener Lichtwirkung, ehe man sie in die Gallussäure bringt, 1 bis 2 Tage ohne Schaden aufbewahren kann. Man schmilzt weifses Wachs bei 100° in einem flachen Gefäfse, taucht das Papier ein, so dafs es sich vollständig tränkt, und überfährt es dann, nachdem man es zwischen Löschpapier gelegt, mit einem warmen Eisen, um das überschüssige Wachs zu entfernen. Das durchsichtige Blatt wird nun eine halbe Stunde lang in eine warme Lösung aus 1000 Grm. Reiswasser, 40 Grm. Milchzucker, 15 Grm. Jodkalium, 0,80 Grm. Cyankalium und 0,50 Grm. Fluorkalium getaucht, und getrocknet. Hierauf kommt es in ein zweites Bad einer Lösung aus 300 Grm. destillirtem Wasser, 20 Grm. salpeters. Silberoxyd, 24 Grm. krystallisirbarer Essigsäure mit Zusatz von 5 Grm. Beinschwarz bereitet. Nachdem es in dieser während 3 Minuten war, wird es mehrmals mit destillirtem Wasser abgewaschen und zwischen Löschpapier getrocknet. — Die Lösung zum Hervorrufen des Bildes soll aus 1 Grm. Gallussäure auf 0,5 Gr. salpeters. Silberoxyd und 200 Grm. destillirtes Wasser bestehen.

A. Martin (2) zeigt an, dafs es ihm gelungen sei, den Stärkekleister so zu präpariren, dafs er nunmehr den

(1) Compt. rend. XXXIII, 643; Instit. 1851, 393; Arch. phys. nat. XVIII, 322; J. pr. Chem. LV, 173; Pharm. Centr. 1852, 133. — (2) Wien. Acad. Ber. 1850, October, 227.

Photographie.

Anforderungen der Photographen entsprechen werde. 1 Loth Stärke wird mit 3 Loth reiner Essigsäure fein abgerieben und unter immerwährendem Umrühren in 3 bis 4 Loth siedendes Wasser getragen. Nachdem 8 bis 10 Grm. Jodkalium zugefügt, wird die Masse ungefähr 10 Minuten lang gekocht, nach dem Erkalten durch Linnen geprefst und dann auf die bekannte Weise auf Glas aufgetragen.

Von Ceselli (1) ist ein Apparat angegeben worden, welcher dient, die auf eine Spiegelplatte aufzutragende Albuminschichte von möglichst gleichmäfsiger Dicke darzustellen.

Salmon (2) beschreibt eine neue Methode, Papier für positive Bilder zu präpariren. Sie besteht im Wesentlichen darin, dafs das Papier in der Wärme mit Eiweifs getränkt wird, welches vorher mit Kochsalzlösung versetzt und geschlagen worden war.

Groll (3) beschreibt seine Methode der Anfertigung von Lichtbildern auf Glas, welche indessen nichts Neues darbietet, aufser etwa, dafs er dem Eiweifs Gummi zusetzt und die gewöhnlich gebrauchten Ingredienzien in etwas veränderten Gewichtsverhältnissen anwendet.

Eine Methode der Zubereitung der Albuminschichten, welche eine bequemere Anwendung des Fluorkaliums gestattet, ist von Blanquart-Evrard (4) beschrieben worden.

Poitevin (5) hat das im vorjährigen Bericht beschriebene Verfahren, die Eiweifschichte auf den zu negativen Lichtbildern bestimmten Platten durch eine Leimschichte zu ersetzen, verbessert, indem er nun mit der klaren Leimlösung gesättigte Jodkaliumlösung mischt. Bezüglich der Details des Verfahrens verweisen wir auf die Abhandlung. Zur Abbildung von Portraits mit dem Doppelobjectiv soll

(1) Sill. Am. J. [2] XI, 279. — (2) Phil. Mag. [4] I, 437. — (3) Wien. Acad. Ber. 1850, November, 847. — (4) Instit. 1851, 13. — (5) Compt. rend. XXXII, 927; Instit. 1851, 209; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 167.

Photographie.

1 bis 1,5 Minuten Zeit nöthig sein; man soll mit dem Leim alle bekannten Beschleunigungsmittel mit Ausnahme der Essigsäure verbinden können, welche letztere ihm seine gallertartige Beschaffenheit benehmen würde.

Le Moyne (1) läfst, um Bilder auf Albuminschichten darzustellen, das Eiweifs längere Zeit stehen und versetzt es durch Zusatz von etwas Zucker in eine leichte Gährung, wodurch es sich besser klären soll, als durch Schlagen. Die getrocknete Albuminschichte taucht er in Jodtinctur mit $\frac{1}{10}$ des Volums Salpetersäure. Die Essigsäure läfst Le Moyne weg, dagegen taucht er zweimal in Silberlösung und zwischen beiden Operationen in ein Bad von Fluorkalium. Anstatt Gallussäure wendet er zum Hervorrufen des Bildes eine Lösung von schwefels. Eisenoxydul bei 90° an, und giebt an, dafs dadurch weit kräftigere Bilder erhalten werden. Dieselben werden endlich mit einer Mischung von Cyankaliumlösung und unterschwefligs. Natron fixirt. Legt man die Bilder auf schwarzen Grund, so erscheinen sie unmittelbar positiv.

J. J. Pohl (2) macht bekannt, dafs er Schwefelammonium, welches einen Ueberschufs von Schwefel gelöst enthielt, mit Glück angewendet habe, um bei solchen Bildern, welche mit Gallussäure hervorgerufen und durch unterschwefligs. Natron fixirt waren, den braunen Ton durch Bildung von Schwefelsilber in Schwarz zu verwandeln; jedoch nur in dem Falle, wenn sich bei der vorhergehenden Behandlung kein Chlorsilber gebildet hatte. Die Bilder wurden in die Lösung von 1 Theil Schwefelammonium in 30 Theilen Wasser 10 Minuten lang eingetaucht und dann sorgfältig mit Wasser abgewaschen. — Dämpfe von concentrirtem Schwefelammonium ertheilten dem Bilde, anstatt eines schwarzen, einen fahlfarbenen Ton.

(1) Compt. rend. XXXIII, 305; Instit. 1851, 297; Phil. Mag. [4] II, 505; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 166; Pharm. Centr. 1851, 747. — (2) Wien. Acad. Ber. VI, 571 (1851, Mai); J. pr. Chem. LVI, 226.

Photographie.

Versuche über die Einwirkung des Schwefelammoniums auf Bilder, welche nicht mit unterschwefligs. Natron fixirt waren, hatten einen gleichen Erfolg, und lehrten, dafs nachher die Fixirung mit dem Natronsalz überflüssig sei, somit das Schwefelammonium selbst hinlänglich fixirend wirke. Die so behandelten Bilder haben bereits mehrere Jahre lang jeder Einwirkung des Lichtes widerstanden. — Pohl beschreibt noch die Operationen im Einzelnen, welche er anwendet, je nachdem er Bilder in schwarzbraunem oder in fahlfarbenem Ton erhalten will. — Endlich macht er am Schlusse seiner Abhandlung darauf aufmerksam, dafs man dünne Pflanzentheile, wie z. B. Blätter, unmittelbar an der Stelle negativer Bilder benutzen könne, und im Copirrahmen, nach dem Verfahren der Darstellung positiver Bilder, sehr scharfe negative Abdrücke erhalte.

Photographische Abbildungen der Mondscheibe wurden genommen von Bond (1), ferner der Sonnenscheibe während der Sonnenfinsternifs vom 28ten Juli von Porro (2) (von 79^{mm} Durchmesser) und von Secchi (3) (von 76^{mm} Durchmesser). Aus den letzteren, welche in 0,2 Secunde und noch kürzerer Zeit vollendet wurden, schien sich zu ergeben, dafs die photographische Wirkung der Sonnenscheibe gegen die Mitte hin bedeutend gröfser sei, als am Rande.

Pucher (4) beschreibt die Methode der Anfertigung einer neuen von ihm erfundenen Art von Lichtbildern, von denen er übrigens sagt, dafs sie sich neben den Daguerrotypieen und Photographien auf Papier noch sehr bescheiden ausnehmen. Eine Platte von weifsem Spiegelglas wird mäfsig erwärmt und in eine Entfernung von 3 Zoll über einen entzündeten Schwefelstift gehalten, welcher durch Eintauchen von Binsenmarkstückchen in schmelzenden, mit etwas Mastix versetzten Schwefel dargestellt worden war. Die Platte überzieht sich dann mit einer perlweifsen, im durchgehenden Lichte bläulichrothen Schichte.

(1) Instit. 1851, 201. — (2) Compt. rend. XXXIII, 128. — (3) Compt. rend. XXXIII, 285. — (4) Wien. Acad. Ber. VI, 43 (1851, Januar).

Photographie.

Sie wird hierauf einige Secunden lang mit Joddunst imprägnirt und dann dem Bilde in der dunkeln Kammer etwa eine Minute lang ausgesetzt. Während der Bestrahlung treten Quecksilberdämpfe, welche sich aus einer am Boden der Kammer befindlichen Eisenschale erheben, an die vom Lichte getroffenen Stellen; indessen ist das Bild dann noch schwach und tritt erst deutlich hervor, wenn die Platte Bromdämpfen ausgesetzt wird. Alsdann wird das Bild über Alkohol gehalten und dann mit demselben übergossen, wodurch es fixirt wird.

Der Verfasser sagt, dafs man mit den von ihm angewendeten empfindlichen Substanzen in 5 Minuten ein Moser'sches Bild erhalte, wenn man die Platte zwischen bedruckte Blätter eines Buches lege. Er beschreibt aufserdem noch ein Verfahren, die Glasphotographieen auf Papier zu übertragen, welches indessen noch mehr in der Kindheit zu liegen scheint, als die Anfertigung der neuen Glasphotographieen selbst.

Benard (1) macht eine Untersuchung bekannt, welche zum Zweck hat nachzuweisen, dafs die von Nièpce gemachten Abdrücke von Druckschrift, Kupferstichen u. s. w. mittelst Joddämpfen (2) sich ohne Annahme einer neuen Eigenschaft des Jod's, allein aus den bekannten Gesetzen der chemischen Verwandtschaft, erklären.

Verbesserungen der photographischen Methoden sind noch mitgetheilt worden von Laborde (3), Lutze (4) und Diepenbach (5).

Poggendorff (6) hat sogenannte Moser'sche Lichtbilder beobachtet, welche sich auf zwei Spiegelplatten von längerer Zeit zwischen denselben liegender Druckschrift abgebildet hatten.

---

(1) Compt. rend. XXXIII, 43. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 231. — (3) Dingl. pol. J. CXIX, 359, aus Bull. de la soc. d'encour. Décembre 1850, 605. — (4) Dingl. pol. J. CXIX, 434, aus d. Zeitschr. des niederöstr. Gewerbv. 1851, Nr. 11. — (5) Dingl. pol. J. CXX, 320. — (6) Berl. Acad. Ber. 1851, 474; Instit. 1852, 62.

Magnetismus. Magnetische Tragkraft.

Tyndall (1) hat eine werthvolle Arbeit über die allgemeinen Beziehungen zwischen der Stärke der Electromagnete und ihrem Tragungsvermögen bekannt gemacht. Die bekannten Schwierigkeiten, welche bei magnetischen Abreifsungsversuchen der Erzielung übereinstimmender Resultate gewöhnlich entgegentreten, wufste er glücklich dadurch zu beseitigen, dafs er anstatt prismatischer oder cylindrischer Anker Kugeln von weichem Eisen mit der Polfläche des Electromagnets in Berührung brachte.

Die gewählte Kugel war mittelst eines Kupferdrahts am einen Ende eines Wagebalkens aufgehängt, und unmittelbar darunter stand ein mit Draht umwundener gerader Eisencylinder, so gerichtet, dafs seine Axe mit der verlängerten Linie des Kupferdrahts zusammenfiel. War letzterer gespannt und ruhte die Kugel auf dem Ende des Eisenkerns, so befand sich der Wagebalken in horizontaler Lage. Vom andern Ende desselben hing eine Schale herab, die durch Auflegung von Gewichten mit dem der Kugel im Voraus in's Gleichgewicht gestellt wurde. Um die zum Abreifsen nöthige Kraft zu bestimmen, wurde, während der electrische Strom durch das Drahtgewinde des Electromagnets lief, ein bestimmtes, zum Abreifsen ungenügendes Gewicht auf die Schale gelegt, dann mittelst eines Stromregulators die Stromstärke allmälig vermindert, bis endlich die Kugel abrifs. Zur Bestimmung der Stromstärke diente eine dem Strom eingeschaltete Tangentenbussole. Die Kraft des Electromagnets konnte daher der Tangente des Ablenkungsbogens proportional gesetzt werden. Das anfängliche Uebergewicht der magnetischen Kraft gewährte den Nutzen, durch die vermehrte Anziehung eine möglichst innige Berührung zwischen Polfläche und Kugel herbeizuführen. Durch vergleichende Versuche hatte sich übrigens Tyndall versichert, dafs der im weichen Eisen bei abnehmender Stromstärke nicht mit ganz

(1) Pogg. Ann. LXXXIII, 1; Phil. Mag. [4] I, 265.

Magnetische Tragkraft.

gleicher Geschwindigkeit sich wieder verlierende Magnetismus keinen Einflufs auf das Resultat der Versuche hatte.

Aus diesen Versuchen, die jedoch weder auf sehr grofse, noch auf einen grofsen Spielraum der Stromstärken ausgedehnt worden sind, ergiebt sich : *dafs die gegenseitige Anziehung zwischen Kugel und Magnet, wenn beide sich in Berührung befinden, der Stromstärke, d. i. der magnetischen Kraft des Electromagnets proportional ist.*

Wenn Kugel und Magnet nicht in unmittelbarer Berührung stehen, sondern durch einen Abstand, wenn auch nur von der Dicke eines Papierblattes getrennt sind, findet Tyndall ihre wechselseitige Anziehung nicht mehr der einfachen Stromstärke, sondern dem Quadrate derselben proportional. Dieses Resultat stimmt also mit demjenigen überein, welches Lenz und Jakobi, beziehungsweise auf prismatische Anker, bei geringem Abstande von der Polfläche gefunden hatten, und welches vor einiger Zeit auch von Dub (1) bestätigt worden ist.

Tyndall fand ferner, dafs bei gleichbleibender Stromstärke die magnetische Tragkraft, nämlich die zur Herstellung des Gleichgewichtes erforderliche Belastung seiner Wage, sich umgekehrt wie die Entfernung verhielt. Die Abstände, für welche dieses Resultat erhalten wurde, wechselten zwischen $\frac{1}{100}$ bis $\frac{1}{2}$ Linie. Innerhalb dieser Grenzen ist also $G = \frac{a \operatorname{tng}^2 \beta}{d}$ wenn man mit G die Tragkraft, mit β die Ablenkung der Magnetnadel, mit d den Abstand der Kugel von der Polfläche bezeichnet.

Tyndall hat die Richtigkeit dieser Formel auf die Probe gestellt, indem er bei einer beständigen Belastung G die Stromstärke veränderte. In so weit nun die Formel als wahrer Ausdruck für die veränderliche magnetische Anziehung bei wechselnder Entfernung der Kugel gelten konnte, mufste bei nfacher Vermehrung der Stromstärke,

(1) Jahresber. f. 1850, 202.

Magnetische Tragkraft.

zur Erhaltung des Gleichgewichtes, der Abstand d um das n^2fache vergröſsert werden; und so zeigte es sich innerhalb der angegebenen Grenzen in der That.

Veranlaſst durch die soeben besprochene Arbeit Tyndall's hat Dub (1) vor Kurzem ähnliche Versuche angestellt, dieselben jedoch auf einen gröſseren Umfang der Stromstärke ausgedehnt. Was die Anziehung bei geringen Abständen betrifft, so bestätigt er, im Einklang mit seinen eigenen früheren Versuchen, das von Tyndall erhaltene Resultat. Das Gesetz, welches Tyndall als geltend für die Anziehung bei unmittelbarer Berührung ausgesprochen hat, findet jedoch Dub nur bei Anwendung schwacher Ströme, und selbst in diesem Falle nur annähernd richtig. Bei wachsender Stromstärke richtet sich die Zunahme der Tragkraft mehr und mehr nach dem für geringe Abstände geltenden Gesetze, ohne jedoch, selbst bei 12facher Stromstärke, dieses Gesetz ganz zu erreichen.

Ueber die Tragkraft hufeisenförmiger Electromagnete bei vorgelegtem Anker hat Poggendorff (2) eine Untersuchung ausgeführt. Das nächste Ergebniſs derselben war, daſs das Tragungsvermögen mit der Stromstärke zwar wächst, jedoch in abnehmendem Verhältnisse, so daſs es sich asymptotisch einem constanten Werthe zu nähern scheint. Wurde z. B. für eine gewisse als Einheit angenommene Stromstärke die resultirende Tragkraft ebenfalls gleich 1 gesetzt, so zeigte sich für die Stromstärke 2,4 die Tragkraft 2, für die Stromstärke 10 aber nur die Tragkraft 3. Hiernach würde also das Tragungsvermögen geschlossener Hufeisenmagnete nicht nur nicht im Verhältnisse zum Quadrate der Stromstärken, sondern nicht einmal im einfachen Verhältnisse derselben zunehmen (3). Im weiteren Verlaufe seiner Untersuchung fand Poggendorff, daſs diese

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 239. — (2) Berl. Acad. Ber. 1851, 665; Pogg. Ann. LXXXV, 147; Instit. 1852, 126. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 202.

Magnetische Tragkraft.

aufserordentliche Abweichung von den einfachsten Voraussetzungen von einem besonderen Einflusse abhängig ist, welcher bei schwachen magnetisirenden Strömen mehr als bei stärkeren sich geltend macht, nämlich von der natürlichen Coërcitivkraft des gebrauchten weichen Eisens, sowie von der damit verwandten Eigenschaft der durch Vorlegung des Ankers geschlossenen Electromagnete, einen Theil des erzeugten Magnetismus selbst dann noch zurückzuhalten, nachdem der Strom wieder erloschen ist. Dieser zurückgehaltene Magnetismus zeigte sich nun, obschon mit der Stromstärke zunehmend, doch bei schwachen Strömen verhältnifsmäfsig am gröfsten. Poggendorff beweist dieses Verhalten sowohl direct, durch Abreifsungsversuche, als auch aus den Inductionseffecten, welche ein Electromagnet unter verschiedenen Verhältnissen ausübte. Die Magneto-Inductionsströme sind, wie man weifs, dem Magnetismus proportional, der während ihrer Entstehung sich entfaltet oder verschwindet (1). Ein Hufeisen wurde daher mit zwei Drahtrollen umgeben, deren jede zwei wohl isolirte Drähte enthielt. Diese wurden dergestalt verknüpft, dafs zwei Leitungen entstanden, von welchen die eine die galvanische Kette einschlofs, die andere zu einer Inductionsbussole führte (1). Es bildeten sich nun Inductionsströme von sehr ungleicher Stärke, je nachdem, bei vorgelegtem Anker, der Hauptstrom zum erstenmal, oder nach dem Oeffnen, jedoch ohne zugleich den Anker abzunehmen, wiederholt geschlossen wurde. In demselben Verhältnisse, wie diese Inductionsströme, mufsten also die sie erzeugenden magnetischen Kräfte verschieden sein. Ein Uebergewicht des bei der ersten Schliefsung entwickelten Magnetismus zeigte sich bei allen Stromstärken, am auffallendsten jedoch bei den schwächeren Strömen.

Offenbar nur der bei wiederholter Schliefsung auftretende Magnetismus, welcher zugleich mit dem Hauptstrome

(1) Vgl. Pogg. Ann. XXXIV, 385.

Magnetische Tragkraft.

entsteht und verschwindet, erlaubt eine directe Vergleichung mit dem letzteren. Einige Messungen, die Poggendorff mittheilt, die er aber nicht für sehr genau hält, scheinen dafür zu sprechen, dafs beide proportional sind.

Der Inductionsstrom bei erster Schliefsung entspricht der ganzen magnetischen Kraft, welche ein Hufeisen durch vereinte Wirkung des galvanischen Stroms und des Hufeisens annimmt. Als damit die gleichzeitige ganze Tragkraft verglichen wurde, nachdem man von derselben den bleibenden, nur von der Coërcitivkraft abhängigen Theil in Abzug gebracht hatte, zeigte sich, dafs beide der Proportionalität nahe kommen. Innerhalb welcher Grenzen der Stromstärken, ist nicht gesagt.

Vertheilungsgesetz des Magnetismus auf Stahlstäben.

Wir haben im vorjährigen Berichte das Verfahren beschrieben, nach welchem vom Kolke die Vertheilung des Magnetismus auf den Polflächen der Electromagnete untersucht hat (1). Diese Methode ist seitdem von Lamont näher geprüft und in der folgenden abgeänderten Weise zu magnetischen Mafsbestimmungen benutzt worden (2).

Man hänge einen Faden auf, der am untern Ende ein Gewicht p trägt. Etwas oberhalb des Gewichtes sei an demselben ein kleines Eisenstückchen, dessen Gewicht = q, befestigt. Man bringe einen Magnetstab zu dem Eisenstückchen hin, so wird es sich anhängen und man wird den Magnet um eine gewisse Wegeslänge zurückschieben oder überhaupt von der Lothlinie entfernen können, bis das Eisen vom Magnet sich trennt. Dieses Zurückschieben mufs natürlich im Kreisbogen geschehen, so zwar, dafs der Magnet immer gleichen Abstand vom Aufhängepunkte des Fadens behalte. Anstatt den Magnet zu bewegen, kann man aber auch den Aufhängepunkt selbst beweglich machen, und diefs ist die Einrichtung, welche Lamont wirklich getroffen hat. Bildete dann der Faden im Augenblicke des Losreifsens mit der Lothlinie einen Winkel u und

(1) Jahresber. f. 1850, 204 f. — (2) Pogg. Ann. LXXXIII, 354. 364.

Vertheilungsgesetz des Magnetismus auf Stahlstäben.

war das Gewicht des Fadens = f, so setzte Lamont das zum Losreifsen angewendete Gewicht = (p + q + f) sin u. Richtiger wäre es wohl gewesen, die Summe der anhängenden Gewichte mit tng u, anstatt mit sin u zu multipliciren?

Lamont hat nach dieser Methode mehrere Reihen ven Messungen ausgeführt, um das Vertheilungsgesetz des Magnetismus auf Stahlstäben zu ermitteln. Das weiche Eisenstück, das er als Anker benutzte, und welches nach und nach von verschiedenen Stellen der Stäbe, von der Mitte nach dem einen oder andern Ende hin fortschreitend, losgerissen wurde, war ein Cylinder von 6''',5 Länge auf 1''',9 Durchmesser und an den Enden abgerundet.

Aus dem zum Losreifsen erforderlichen Gewichte wurde die magnetische Kraft an der betreffenden Stelle berechnet, und zwar gestützt auf die Annahme, dafs letztere der Quadratwurzel aus dem ersteren proportional gesetzt werden könne; dafs aber dann wegen der unvollkommenen Inductionsfähigkeit des Eisenstückchens, die sich nicht genau wie die inducirende Kraft verhalte, eine nach den Umständen mehr oder weniger beträchtliche Correction anzubringen sei. Die unter diesen Voraussetzungen berechneten Werthe entfernen sich nicht unbeträchtlich von dem durch die Biot'sche Formel dargestellten magnetischen Vertheilungsgesetze, dessen Richtigkeit van Rees (1) vor einigen Jahren durch eine sehr umfassende Arbeit darzuthun versuchte. Lamont ist gleichwohl der Meinung, dafs die Biot'sche Hypothese zu ihrer Vervollständigung eines Zusatzes bedürfe, wodurch die rasche Zunahme des Magnetismus am Ende der Stäbe erklärt werde.

Wenn man indessen die Constanten der Biot'schen Formel aus Lamont's Versuchen unter der veränderten Annahme ableitet, dafs die magnetische Intensität nicht der Quadratwurzel aus dem zum Losreifsen erforderlichen Ge-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 239.

wichte, sondern diesem Gewichte selbst proportional sei, so erhält man eine weit befriedigendere Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung; oder doch fallen die Abweichungen jedenfalls nicht über die Grenzen derjenigen, welche sich bei verschiedenen gleichgeltenden Versuchsreihen zeigen. Eine vollkommene Uebereinstimmung war zudem gar nicht zu erwarten, weil die Biot'sche Fomel eine symmetrische Vertheilung des Magnetismus auf beiden Hälften der Stäbe voraussetzt, eine solche Symmetrie aber bei keinem der von Lamont benutzten Stahlstäbe und vielleicht überhaupt nur selten vorkommt.

Vertheilungsgesetz des Magnetismus auf Stahlstäben.

Allmäliger Kraftverlust der Magnete.

Bekanntlich giebt es für jeden Stahlmagnet eine gewisse Quantität Magnetismus, welche er bleibend zurückzuhalten vermag. Hatte man ihm anfangs eine gröfsere Kraft ertheilt, so verflüchtigt sich der Ueberschufs. Aus einer Reihe von Beobachtungen hatte Hansteen die Folgerung gezogen, dafs die Gröfse des Kraftverlustes in gleichen aufeinander folgenden Zeitabschnitten in geometrischem Verhältnisse abnehme, bis zuletzt der bleibende Stand erreicht sei. Er empfahl daher, die Kraft solcher Magnete, die zu fortgesetzten Beobachtungen dienen sollen, gleich von Anfang auf ihren bleibenden Stand zu vermindern, und sie zu dem Ende längere Zeit in warmem Wasser liegen zu lassen. Lamont (1) hat nun gefunden, dafs dieses Mittel nicht ausreichend ist und dafs die Magnete wahrscheinlich niemals einen im eigentlichen Sinne des Wortes bleibenden Stand annehmen, obschon es seine Richtigkeit hat, dafs die Verluste im Laufe der Zeit sich mehr und mehr verringern. Diese allmäligen Verluste sind aber nicht blofs von der Zeit, sondern auch von der Temperatur abhängig und betragen in den Sommermonaten mehr, als in der kalten Jahreszeit. Wegen der Fortdauer und dem unregelmäfsigen Eintreten dieser Abnahmen hält es Lamont für unerläfslich, von Zeit zu Zeit durch genaue absolute Bestimmungen den Kraftverlust der bei Intensitäts-

(1) Pogg. Ann. LXXXII, 440.

Allmäliger Kraftverlust der Magnete.

Instrumenten gebrauchten Magnete zu ermitteln. Vorzugsweise müsse diefs im Frühjahr und im Spätherbst geschehen, wo sich die Kraftabnahme am wenigsten gleichmäfsig zeige.

Verhältnifs der magnetischen Kraft bei Electromagneten zur Stromstärke.

Joule (1) macht darauf aufmerksam, dafs er schon vor längerer Zeit beobachtet und bekannt gemacht habe (2), dafs das Gesetz der Proportionalität des Electromagnetismus zur Stromstärke nur für schwache Ströme Geltung habe (3), für sehr starke aber unrichtig sei, und dafs wirklich über eine gewisse Grenze hinaus der Magnetismus des Eisens nicht gesteigert werden könne. Joule, in der Meinung, dafs seine betreffenden Arbeiten damals, in den Jahren 1839 und 1840, nicht genügend bekannt geworden seien, liefs sie neuerdings wieder abdrucken (4).

Snow Harris (5) hat der Royal Society Ansichten über inducirte und andere magnetische Kräfte vorgelegt. Die Abhängigkeit der Induction von der Entfernung sei bei verschieden grofsen Abständen nicht derselben Potenz der Entfernung proportional zu setzen; der Magnetismus nehme, wie die Electricität, an Intensität ab, wenn unter sonst gleichen Umständen die Oberfläche eines inducirten Eisens (z. B. durch Herausschieben eines Kerns aus einem Cylindermantel) vergröfsert werde. Die Versuche sind nicht hinlänglich genau beschrieben, dafs man die daraus gefolgerten Ansichten als gründlich bewiesen betrachten könnte.

Magnetismus des Dampfes.

Durch fortgesetzte Studien (6) ist R. Phillips zu der Ueberzeugung gekommen, dafs er früher (7) Unrecht hatte, dem Dampfstrahl magnetische Eigenschaften zuzuschreiben.

Erdmagnetismus.

Lamont (8) richtet die Aufmerksamkeit auf eine interessante Thatsache, welche aus einer vergleichenden Zusammenstellung regelmäfsiger Beobachtungen des täglichen Ganges der Magnetnadel, seit 1784 bis 1850, hervorzugehen scheint. Die Gröfse der Declinations-Variationen scheint

(1) Phil. Mag. [4] II, 306. — (2) Ann. of Electr. IV, 58. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 207. — (4) Phil. Mag. [4] II, 307. 447. — (5) Phil. Mag. [4] II, 493. — (6) Phil. Mag. [4] II, 230. — (7) Jahresber. f. 1850, 212. — (8) Pogg. Ann. LXXXIV, 572; Phil. Mag. [4] III, 428.

nämlich eine ungefähr 10jährige Periode zu haben, d. h. mit regelmäfsigem Uebergange erst 5 Jahre im Zunehmen und dann 5 Jahre im Abnehmen begriffen zu sein.

Erdmagnetismus.

Aus den Ergebnissen gleichzeitiger, stündlich angestellter magnetischer Beobachtungen zu Toronto und Hobarton schliefst Sabine (1), dafs die bedeutenderen magnetischen Störungen oder Abweichungen von dem gewöhnlichen täglichen Gange der Magnetnadel, trotz ihrer scheinbaren Unregelmäfsigkeit, in ihren mittleren Wirkungen gewissen allgemeinen Gesetzen unterworfen sind, welche sich periodisch und zwar an sehr entfernten Punkten der Erde gleichzeitig geltend machen. Es ergab sich während der drei Beobachtungsjahre 1843 bis 1845 durchschnittlich auf je 13,6 Beobachtungen in regelmäfsigen Intervallen immer eine Störung, welche um mindestens 3',6 von der mittleren Richtung für die betreffende Stunde und Jahreszeit abwich.

Die Störungen zeigen sowohl in östlicher wie in westlicher Richtung zwei Minima und zwei Maxima. In beiden Reihen fallen die Minima auf Januar und Juni, die Maxima auf April und September. Während der Stunden des Tages und namentlich von 8 Uhr Morgens bis 4 Uhr Nachmittags überwiegen die östlichen Störungen; Nachts, von 7 Uhr Abends bis zum frühen Morgen, die westlichen.

Auf Kosten der englischen Regierung werden seit einigen Jahren auf vier aufsereuropäischen Stationen regelmäfsige stündliche magnetische Beobachtungen angestellt. Ueber den absoluten Werth der magnetischen Elemente an diesen vier Orten theilt Sabine (2) die folgende Tabelle mit:

	Toronto	Hobarton	Cap der guten Hoffnung	St. Helena
	1844—1847	1843—1848	1841—1846	1844—1847
Mittel aus	3 Jahren	5 Jahren	5 Jahren	3 Jahren
Declination	1° 33' W.	9° 57' O.	29° 07' W.	23° 51' W.
Inclination	75° 15'	— 70° 34'	— 50° 25'	— 22° 07'
Ganze Kraft	13,90	13,56	7,48	6,01
Horizontale Kraft	3,54	4,51	4,46	5,57
Verticale Kraft	13,45	12,78	6,01	2,26

(1) Phil. Trans. f. 1851, P. I, 123; J. Phys. Ausl. III, 63; im Ausz. Instit. 1851, 292; Arch. phys. nat. XVIII, 33. — (2) Phil. Trans. f. 1851, P. II, 635; im Ausz. Instit. 1852, 94; Arch. ph. nat. XIX, 31.

Erdmagnetismus.

Sabine hat die Resultate der stündlichen magnetischen Beobachtungen an den genannten Stationen in der Art graphisch zusammengestellt, dafs dadurch die Schwankungen der Declination zu den verschiedenen Tagesstunden, sowohl als Mittelwerthe für das ganze Jahr, wie für die einzelnen Monate, anschaulich werden. Es geht daraus unter anderm hervor, dafs die Schwankungen und sogar der relative Betrag ihres Umfangs an den verschiedenen Orten an gleichen Tagesstunden in sehr ähnlicher, wenn auch nicht vollkommen übereinstimmender Weise eintreten. Die Abweichungen vom Mittelwerth des Tages zeigen sich überall während der Stunden des Tages beträchtlich gröfser als Nachts.

Eine sehr grofse Anzahl magnetischer Messungen, welche in dem indischen Archipelagus angestellt worden sind, hat Elliot (1) gesammelt. Sie bestehen 1) in Beobachtung der Variationen der Declination an 16 Stationen; 2) in der absoluten Bestimmung der Inclination, Intensität und Declination in Java, Sumatra, Borneo und anderen Inseln des Archipelagus; 3) in magnetischen Beobachtungen auf der See.

D'Arrest (2) hat in dem von W. Weber eingerichteten magnetischen Observatorium zu Leipzig die magnetische Declination während des Monats October 1850 gemessen. Im Mittel aus seinen Beobachtungen ergiebt sich für die Zeit des Maximums :

1850. October 2 bis 3^h. — 15°42'54' westliche Declination; für die Zeit des Minimums :

1850. October 21^h. — 15° 35' 13 westliche Declination.

Während der Sonnenfinsternifs am 28ten Juli 1851 will Lion (zu Beaune) eine von der Temperaturveränderung unabhängige Beschleunigung der Schwingungen der Magnetnadel beobachtet haben (3).

(1) Phil. Trans. f. 1851, P. I, 267. — (2) Berichte d. Gesellsch. d. Wissensch. zu Leipzig, 1850, Heft II, 100. — (3) Compt. rend. XXXIII, 202; Pogg. Ann. LXXXIV, 319; J. Phys. Ausl. III, 226.

Nordlicht.

De la Rive hat bekanntlich vor mehreren Jahren (1) für den Zusammenhang des Nordlichtes und der täglichen Schwankungen der Magnetnadel mit electrischen Strömen in den oberen Theilen der Atmosphäre verschiedene neue Gesichtspunkte geltend zu machen gesucht. Veranlafst durch eine seitdem bekannt gewordene Arbeit Olmstedt's (2) über den cosmischen Ursprung des Nordlichtes, vertheidigt nun de la Rive seine Ansicht gegenüber der cosmischen Hypothese, ohne jedoch für die gröfsere Wahrscheinlichkeit der seinigen eigentlich neue Momente hervorzuheben (3).

Electromagnetismus.

Jacobi (4) hat eine Abhandlung über die Theorie der electromagnetischen Maschinen mitgetheilt, welche, obschon ihrem wesentlichen Inhalte nach nur eine vollständigere Ausführung der bereits im Jahre 1840 (5) von ihm aufgestellten Gesetze, doch gerade jetzt, wo in Folge der Erfindung des Amerikaners Page die allgemeine Aufmerksamkeit auf's Neue dieser Frage zugewendet ist, vollkommen zeitgemäfs erscheint. Wir glauben daher unsere Leser auf diese durch Klarheit der Darstellung und Wichtigkeit des Inhaltes ausgezeichnete Arbeit ganz insbesondere aufmerksam machen zu sollen. Hier mag es genügen, an die im Wesentlichen schon bekannten Hauptergebnisse zu erinnern.

Der electrische Strom, welcher eine Maschine treiben soll, während des Ruhezustandes mittelst eines Galvanometers gemessen, vermindert sogleich seine Stärke, sowie die Maschine zu arbeiten beginnt, in dem Grade, dafs die Stromstärke für den Fall des gröfsten Arbeitseffectes nur halb so grofs ist, als während des Ruhezustandes, für welchen letzteren natürlich die Arbeitsgröfse Null ist. Der Grund dieser so auffallenden Schwächung beruht auf den

(1) Jahresber. f. 1849, 175. — (2) Instit. Nr. 884 (11. December 1850); Arch. ph. nat. XVI, 113. — (3) Arch. ph. nat. XVI, 112; Instit. 1851, 102. — (4) Petersb. Acad. Bull. IX, 289; J. Phys. Ausl. III, 377; Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 451. — (5) Pogg. Ann. LI, 358.

Electromagnetismus.

magnetelectrischen Gegenströmen (Inductionsströmen), die durch die Entwickelung, so wie durch die Umkehrung des Magnetismus und überhaupt durch jede Aenderung in der relativen Lage der aufeinander wirkenden Magnete in den magnetisirenden Drahtgewinden hervorgebracht werden.

Als Ausdruck für das Maximum der mechanischen Arbeit findet Jacobi : $T = \frac{n^2k^2}{4\varkappa\varrho}$, wo n die Anzahl galvanischer Paare, k die electromotorische Kraft eines Paares, ϱ den ganzen reducirten Leitungswiderstand der Kette und $\varkappa$ einen Coëfficienten bedeutet, der den unbekannten Einfluſs der Qualität der weichen Eisenkerne, ihrer Dimensionen und allgemein des Systems, nach welchem die Maschine construirt ist, auf den Gegenstrom ausdrückt.

Da in diesem einfachen Ausdrucke kein von der besonderen Construction der Maschine, von der Art, wie die Spiralen verbunden sind, u. s. w. abhängiges Element vorkommt, so muſs sich seine Geltung auf Maschinen aller Art erstrecken, in welchen der Electromagnetismus als bewegende Kraft dient.

Mit Beziehung auf die Unterhaltungskosten, hauptsächlich den Zinkverbrauch, verwandelt sich obige Formel in die folgende : $T = \frac{n\,K\,q}{2\varkappa}$, wenn man mit q die Kosten des Verbrauches für jedes Element bezeichnet.

Der gröſste mechanische Effect verhält sich demnach wie die ganze electromotorische Kraft (n K) der verwendeten Kette, multiplicirt mit dem Zinkverbrauche eines Paares; oder auch, wenn man will, wie die Kraft eines Paares multiplicirt mit dem ganzen Zinkverbrauche.

Erwägt man, daſs die Kraft (K) eines einzelnen galvanischen Paares je nach der Art seiner Zusammensetzung sehr verschieden ist, so scheint die weitere Folgerung gerechtfertigt, daſs, um für T einen möglichst hohen Werth zu erreichen, die electrische Spannung eines jeden Paares der Kette möglichst hoch sein müsse; daſs z. B. mit einer Kohlenzinkkette bei gleichem Aufwande eine gröſsere me-

Electromagnetismus.

chanische Arbeit erzielt werden könne, als mit einer Daniell'schen Batterie. Auch hat Jacobi diesen Schlufs wirklich gezogen. Bei dieser Betrachtungsweise scheint jedoch der wichtige Umstand übersehen worden zu sein, dafs K und q von einander abhängige Gröfsen sind, in der Art, dafs für gleichen Leitungswiderstand eine jede Veränderung von K eine proportionale Veränderung von q nach sich zieht. Gestützt auf die von Jakobi mitgetheilten Formeln, liefse sich das Maximum des Effectes auch in folgender Weise ausdrücken : $T = \frac{q^2 \varrho}{n^2 \varkappa}$.

In dieser Formel ist nun die electromotorische Kraft gar nicht mehr enthalten. Sie zeigt, dafs für einen gegebenen Aufwand der gröfste Effect dann erzielt wird, wenn nur ein einziges galvanisches Paar in die Kette eingeht, oder wenn $n = 1$ gesetzt wird. Mit dem Quadrate des Zinkverbrauches in diesem Paare, oder, was dasselbe ist, mit dem Quadrate der Stromstärke, steigt der Effect. Da nun in ein und demselben Drahtgewinde, mittelst eines Bunsen-schen Paares, eine gröfsere Electricitätsmenge in Bewegung gesetzt werden kann, als mittelst eines Daniell'schen, so läfst sich mit dem ersteren allerdings ein gröfserer Effect erzielen, jedoch nicht ohne dafs nicht zugleich auch mehr Zink verbraucht wird.

An der Gröfse der Unterhaltungskosten scheiterten die früheren Versuche, die Dampfmaschine durch die electromagnetische Maschine zu ersetzen. Die Erfolge der neuesten Versuche, insofern sie sich bewähren, können nur durch eine, vermöge der Construction der Maschine erwirkte, sehr bedeutende Verminderung des Coëfficienten $\varkappa$, dessen Bedeutung oben erläutert wurde, errungen worden sein.

W. R. Johnson (1) in Washington hat mittelst eines Bremsdynamometers die mechanische Kraft der von Page erfundenen Maschine (2) gemessen und dieselbe zu 6 Pferdekräften berechnet.

(1) Sill. Am. J. [2] X, 478; J. Phys. Ausl. I, 248. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 212.

Electromagnetismus.

Page selbst behauptet, dieselbe seitdem bei der vortheilhaftesten Geschwindigkeit bis zu 10 Pferdekräften gebracht zu haben; nämlich 102 Umdrehungen des 13,29 engl. Fufs im Umfang haltenden Schwungrades bei einer Kraftäufserung von 244 Pfund an der Peripherie dieses Rades. Von ungleich höherem Interesse wäre es gewesen, Aufschlüsse über das Verhältnifs der Kraftäufserung zum Verbrauche kennen zu lernen. Denn dafs der Electromagnetismus fähig ist, eine grofse mechanische Kraft zu entfalten, war ja schon durch Wagner und Jacobi aufser Frage gestellt.

Page (1) führt noch an, dafs er sich eine Drahtspirale von nahe 1 Fufs Durchmesser nach jeder Richtung gebildet habe, welche, wenn sie vom Strome durchflossen wurde, eine Eisenstange von 300 Pfund Gewicht in senkrechter Richtung durch einen Raum von 10 Zoll in sich hineinzog. Bei einem späteren Versuche wurde sogar eine Stange von 532 Pfund in eine Spirale von entsprechender Gröfse eingezogen, und vibrirte ohne sichtbare Unterstützung in der Luft. Um sie, während noch die Kette geschlossen war, niederzudrücken, mufsten zu dem schon vorhandenen Gewichte (532 Pfund) weitere 508 Pfund zugefügt werden.

Wurde der durch die Spirale laufende Strom plötzlich unterbrochen, indem man die schliefsenden Drahtenden in gerader Linie von einander entfernte, so entstand ein secundärer Funke von 8 Zoll Länge. Fand die Trennung ganz in der Nähe des Magnetpols statt, so war der Funke zwar viel kürzer, aber handbreit und dabei von einem sehr heftigen Geräusche begleitet.

Der Electromagnetismus kommt bekanntlich nicht gleich im Augenblicke des Schliefsens zu seiner vollen Entwicklung; Page behauptet, dafs dazu ein Zeitraum von beiläufig ¼ Secunde erfordert werde.

Von der Maschine von Page ist bis jetzt nur das Princip (vgl. Jahresber. f. 1850, 212), aber nicht die nähere

(1) Sill. Am. J. [2] X, 349; XI, 86; J. Phys. Ausl, I, 242. 249.

Electromagnetismus.

Einrichtung bekannt geworden. Mit Zugrundelegung dieses Princips hat nun der Mechaniker Fessel (1) in Cöln Maschinen im Kleinen ausgeführt, die sich zum Gebrauche für Vorlesungen eignen. Plücker giebt nachfolgende Beschreibung eines solchen Apparates. Zwei horizontale Drahtspiralen stofsen in der Axenrichtung an einander. Durch diese wird ein Strom immer in derselben Richtung durchgeführt, aber so, dafs er abwechselnd immer nur durch eine derselben geht. Im Innern der Spiralen befindet sich ein Eisenkern, welcher, indem er abwechselnd in die eine und in die andere Spirale hineingezogen wird, und dabei seine Polarität nicht ändert, sich hin- und herbewegt. An beiden Enden des Eisenkerns sind cylindrische Messingstäbe, gleichlaufend mit der Axe, eingelassen. Sie ruhen auf beweglichen Rollen und sorgen auf diese Weise für die leichte Beweglichkeit des Eisenkerns. Der eine dieser Messingstäbe setzt zugleich das Schwungrad in Bewegung, auf dessen Axe eine excentrische Scheibe sitzt. Letztere bewegt einen Commutator und vermittelt so den Wechsel des Stroms.

Eine andere Anordnung hat Hankel (2) getroffen, um die zwischen Eisenkern und Spirale in der Richtung der Axe wirkende Anziehung zur Bewegung von Maschinen zu benutzen. Ein Hufeisen, dessen Schenkel 98^{mm} im Durchmesser und in ihrem geraden Theile eine Länge von 400^{mm} hatten, war an dem einen Arm eines Hebels so aufgehängt, dafs es mit dem Schenkel innerhalb der magnetisirenden, aus mehr als zwei Centner Kupferdraht gebildeten Spirale sich in verticaler Richtung auf- und abbewegen konnte, indem die zum Aufhängen angewendeten Stricke sich über einen Theil des Kreises auf- und abwickelten. Die Schenkel waren nicht ganz durch die Rollen hindurchgeführt, sondern ihre Enden standen noch etwas höher, als

(1) Pogg. Ann. LXXXIII, 463. – (2) Berichte d. Gesellsch. d. Wissensch. zu Leipzig 1850, Heft II, 78.

Electromagnetismus.

die unteren Flächen der Rollen. Als der Strom von mehreren Platinelementen durch die Windungen ging, wurde am anderen Hebelarme ein Gewicht von ungefähr [illegible] Centner gehoben. An dem Hebel war eine leicht zu ersinnende Vorrichtung angebracht, um bei einer gewissen Steighöhe des Gewichtes die Kette zu öffnen, und ebenso während des darauf erfolgenden Niedergangs sie wieder zu schliefsen, wodurch es möglich wurde, [illegible] Centner während einer Minute 20 Mal hintereinander einen halben Fufs hoch zu heben.

Die anziehende Kraft, welche Eisenkern und Gewinde in der Richtung der Axe bei verschiedener gegenseitiger Stellung aufeinander ausüben, hat Hankel durch Abwiegen zu bestimmen gesucht. Er fand diese Kraft, wie allerdings vorauszusehen war, proportional dem Quadrate der Stromstärke, zunehmend mit der Anzahl der Windungen, abnehmend mit dem Durchmesser des Eisenkerns, so jedoch, dafs bei einem Eisenkern von halber Dicke die Anziehung nicht ganz auf die Hälfte herunterging.

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen bekanntlich die Electromagnete bezüglich ihrer Einwirkung auf entfernte Magnetnadeln.

Bei gleicher Kraft des Stroms änderte sich die Stärke der Anziehung je nach dem Abstande der Mitte der Rolle von der Mitte des Eisenkerns. Ihr Werth sank auf Null herab, wenn beide Mitten zusammenfielen, und zeigte für den Fall eines Eisenkerns, dessen Länge ungefähr das Achtfache von dem der Rolle betrug, ein Maximum, wenn das Ende des Stabs ungefähr in gleicher Höhe mit dem oberen Ende der Rolle lag.

A. Dumont (1) hat aus einer Arbeit über die Anwendung des Electromagnetismus als bewegende Kraft bis jetzt nur einige allgemeine Resultate mitgetheilt, die Neues nicht enthalten.

(1) Compt. rend. XXXIII, 224; Instit. 1851, 273.

Electromagnetismus.

W. Petrie (1) hat sich mit Untersuchungen über die Gröfse der mechanischen Kraft des electrischen Stroms beschäftigt, und darüber einige Mittheilungen gemacht, die jedoch ohne Werth sind, da er unterlassen hat, die Wege zu bezeichnen, welche er bei seinen Experimenten verfolgte.

Amberger, Nicklès und Cassal (2) haben eine Mittheilung darüber gemacht, wie die Adhäsion der Locomotivräder zu den Eisenbahnschienen dadurch vergröfsert werden könne, dafs man erstere zu Electromagneten mache. Wir erwähnen dieser Mittheilung defswegen, um zu erinnern, dafs die dem Vorschlag zu Grunde liegende Idee, welche als von Nicklès herrührend bezeichnet wird, schon vor längerer Zeit von W. Weber ausgesprochen wurde (3).

Beziehungen zwischen dem magnetischen Verhalten und der Farbe der Körper.

Adie (4) glaubt durch vielfältige Beobachtungen der Abstofsung und Anziehung, welche Metalle und ihre Verbindungen auf der Drehwage unter Einwirkung eines Magnetpols erleiden, einen Zusammenhang zwischen der Farbe und dem magnetischen Verhalten der Körper aufgefunden zu haben. Namentlich stellte sich häufig eine verstärkte Anziehung heraus, wenn die Farben dunkler wurden oder gar in Schwarz übergingen. Versuche mit Blumenblättern und Schmetterlingsflügeln gaben nach Adie's Versicherung weniger entschiedene Resultate.

Drehung der Schwingungsebene durch den galvanischen Strom.

Wiedemann (5) giebt in einer Arbeit über die Drehung der Schwingungsebene durch den galvanischen Strom zuerst eine Uebersicht über das früher in diesem Gegenstand Geleistete, und beschreibt dann seine von Broch (6) entlehnte Methode, die Drehung für bestimmte Farbenstrahlen des Spectrums zu beobachten. Die flüssige

(1) Edinburgh Phil. J. L, 64. 66. — (2) Rev. scientif. industr. XL, 124; Moniteur industriel 1851, Nr. 1548. 1552; Dingl. pol. J. CXXI, 1; im Ausz. Compt. rend. XXXII, 682; Arch. ph. nat. XVII, 258. — (3) Vgl. Liebig's chemische Briefe, 3. Aufl, 1. Abdruck, 208. — (4) Edinb. Phil. J. L, 209 u. LI, 44. — (5) Pogg. Ann. LXXXII, 215; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 173; Arch. ph. nat. XVII, 47; Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 121; Sill. Am. J. [2] XII, 111. — (6) Repertorium der Physik VII, 113.

Drehung der Schwingungsebene durch den galvanischen Strom.

Säule, deren Drehkraft beobachtet werden sollte, wurde zwischen zwei Nikols eingeschaltet; der erste Nikol empfing Sonnenlicht durch einen Heliostaten, welches dann die flüssige Säule und den zweiten Nikol durchlief, und zuletzt durch ein Prisma analysirt wurde, welches vor dem Objectivglase eines 15 mal vergröfsernden Fernrohrs aufgestellt war. In dem Spectrum sah man aufser den Fraunhofer'schen Linien noch einen schwarzen Strich, entsprechend demjenigen Strahl, welcher bei der jedesmaligen Stellung des analysirenden Nikols ausgelöscht wurde. Waren die Nikols vor Einsenkung der flüssigen Säule gekreuzt, also das Feld dunkel, und drehte man nach Einsenkung der Säule den analysirenden Nikol, so durchwanderte der schwarze Strich das ganze Spectrum vom rothen zum violetten Ende, und man konnte leicht die Drehungswinkel bestimmen, welche der Coincidenz des Strichs mit irgend einer der Fraunhofer'schen Linien entsprachen.

Die Vorversuche, welche Wiedemann, zur Prüfung der Methode, an Terpentinöl und Citronenöl anstellte, gaben für reines, in einem Strome von Wasserdampf rectificirtes Terpentinöl eine Drehung nach Rechts, dagegen für anderes, nicht rectificirtes Terpentinöl zwar Drehung nach Links, jedoch stärker, als die gewöhnlich beobachtete. Wie Broch bei dem Bergkrystall, so fand Wiedemann bei den genannten Substanzen, dafs die Rotationswinkel sich nicht genau umgekehrt proportional den Quadraten der Wellenlängen verhalten, wie doch Biot früher angenommen hatte. Auf eine Länge von 100 Millimeter reducirt, waren die Drehungswinkel:

	Rectificirtes Terpentinöl		Citronenöl	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
C	10°,9	12°,2	37°,9	41°,1
D	14°,05	15°,2	48°,5	51°,0
E	18°,7	18°,9	63°,8	63°,9
B	19°,6		66°,4	
F	23°,2	22°,3	77°,5	75°,2
G	32°,75	28°,5	106°,0	96°,0

Drehung der Schwingungsebene durch den galvanischen Strom.

Wiedemann berechnete die Producte dieser Drehungswinkel mit dem Quadrate der Wellenlängen in der Luft. Sie hätten constant sein müssen, wenn das Biot'sche Gesetz richtig wäre; sie nehmen aber stetig nach dem brechbareren Ende des Spectrums zu, bei dem Terpentinöl von 469,0 bis 604,4, bei dem Citronenöl von 1631 bis 1926. Indem Wiedemann rückwärts aus den Mittelzahlen 525,2 und 1769 nach dem Biot'schen Gesetze die oben angegebenen Werthe der Drehungswinkel berechnete, überzeugte er sich, dafs die Abweichungen von der Beobachtung weit stärker als die möglichen Fehler waren. Es wäre wohl passender gewesen, anstatt der Wellenlängen in der Luft, die im Terpentinöl und Citronenöl bei dieser Vergleichung zu Grunde zu legen; indessen würde das Resultat nicht wesentlich anders ausgefallen sein.

Die drehende Wirkung des galvanischen Stroms wurde zuerst an einer Säule von an sich optisch unwirksamem Schwefelkohlenstoff, sodann an einer Säule von Terpentinöl untersucht. Die Wirkung des Schwefelkohlenstoffs war so gering, dafs beinahe das ganze Spectrum gleichzeitig verdunkelt wurde, und Wiedemann, um die Drehung der Schwingungsebene einzelner Farbenstrahlen zu erhalten, eine Säule von Terpentinöl vorsetzen und den Unterschied in der Wirkung dieser letzteren allein und beider Säulen vereint ausmitteln mufste. Die Resultate fafst Wiedemann in folgenden Sätzen zusammen :

1) Das von Faraday aufgestellte Gesetz, wonach die Ablenkung der Schwingungsebene der Intensität des sie erzeugenden Stroms proportional ist, bewährt seine Gültigkeit, sowohl bei an und für sich drehenden Substanzen, als auch bei Körpern, welche für sich die Schwingungsebene des Lichtes nicht ablenken.

2) Die Ablenkung der Schwingungsebene der verschiedenen Farben durch den galvanischen Strom ist bei drehenden wie bei nicht drehenden Substanzen um so gröfser, je kleiner die Wellenlänge der betreffenden Farbe ist. Bei

drehenden Substanzen, wie beim Terpentinöl, ist diese Ablenkung proportional der schon durch die Substanz für sich hervorgerufenen Drehung der Schwingungsebene jeder einzelnen Farbe.

Theorie des Diamagnetismus.

Feilitzsch (1) hat versucht, eine Theorie des Diamagnetismus aufzustellen, welche sich auf die Untersuchungen von van Rees (2) über die Vertheilung des Magnetismus in Stahlstäben und Electromagneten gründet und die allerdings etwas paradoxe Annahme, wonach Magnetpole in benachbarten Theilen magnetischer Substanzen entgegengesetzten, in diamagnetischen Substanzen aber gleichartigen Magnetismus hervorrufen sollen, entbehrlich macht. Der wesentliche Unterschied beider Klassen von Körpern besteht nach Feilitzsch darin, dafs die Intensität des entwickelten Magnetismus bei den magnetischen Substanzen von der Mitte nach den Enden hin abnimmt, bei den diamagnetischen Substanzen dagegen wächst, oder in der Ampère'schen Ausdrucksweise, dafs die Molecularströme bei den ersteren in der Mitte, bei den letzteren gegen die Enden hin am Vollständigsten gerichtet sind. Obgleich es wünschenswerth erschienen wäre, wenn Feilitzsch seiner Theorie durchweg einen präcisen mathematischen Ausdruck gegeben hätte, um die Functionsformen, welche den verschiedenen Annahmen genügen, dem Leser vor Augen zu führen, so wollen wir doch, da jener Forscher einigen seiner Folgerungen interessante experimentelle Bestätigungen gegeben hat, etwas näher auf die Entwickelung der Theorie eingehen.

Zunächst betrachtet Feilitzsch den Fall, dafs die ursprünglich erregende Ursache von den Enden eines Stabes nach der Mitte hin wirkt. Aufser dieser primären Ursache machen sich dann noch zwei secundäre vertheilende Einflüsse geltend: die Wirkung der magnetisch gewordenen

(1) Pogg. Ann. LXXXII, 90; Phil. Mag. [4] I, 46; Instit. 1851, 68; Arch. phys. nat. XVI, 50. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 289.

Theorie des Diamagnetismus.

kleinsten Theilchen auf die benachbarten, und diejenige des freien polaren Magnetismus auf nahe und entferntere Theilchen. Von der Coërcitivkraft der Masse hänge es ab, ob einer oder der andere dieser Einflüsse überwiege und hierdurch der magnetische oder der diamagnetische Zustand hervorgerufen werde. Sei die Coërcitivkraft sehr bedeutend und denke man sich an den beiden Enden eines Stabes entgegengesetzte inducirende Pole angebracht, so vermögen diese überhaupt nur eine schwache und von den Enden des Stabes nach der Mitte hin rasch abnehmende Wirkung auszuüben; die gegenseitige inducirende Wirkung der Theilchen sei unter diesen Umständen verschwindend. Denke man sich nun ein Theilchen auf der dem Pole abgewandten Seite gleichartig, das folgende entferntere Theilchen auf der dem Pole zugewandten Seite etwas schwächer, aber entgegengesetzt inducirt, so bleibe, wenn man die benachbarten entgegengesetzten Pole dieser beiden Theilchen zusammenfallend annehme, ein Ueberschufs des dem inducirenden Pole gleichartigen Magnetismus, und nur an den Endflächen, an welchen eine Ausgleichung durch benachbarte Theilchen nicht eintreten könne, bleibe eine Schichte des ungleichartigen Magnetismus übrig.

Wenn die Wirkung dieses letzteren nach Aufsen überwiegt, ist die Substanz *schwach magnetisch.* Feilitzsch vermuthet, dafs die schwachen magnetischen Erscheinungen am Platin, Palladium und Osmium unter diesen Fall gehören. Ist dagegen die Summe des gegen die Enden hin anwachsenden gleichartigen Magnetismus gröfser, als der unmittelbar an den Endflächen übrig bleibende entgegengesetzte, so verhält sich die Substanz diamagnetisch, und es ist diefs der häufigste in der Natur vorkommende Fall.

Denkt man sich die Coërcitivkraft gering, so dafs also die Theilchen leicht magnetisch erregt werden, so wird die gegenseitige Inducirung derselben bedeutend und kann die Einwirkung der ursprünglich erregenden Ursache überwiegen. In diesem Falle, dem des Eisens, nimmt die mag-

Theorie des Diamagnetismus.

netische Einwirkung von der Mitte nach den Enden hin ab, und sowohl der freie Magnetismus, welcher nach den Enden hin auftritt, als der an den Endflächen selbst, ist demjenigen des zunächstliegenden Magnetpols ungleichartig.

Die Art, wie Feilitzsch aus seinen Voraussetzungen die schnellere Abnahme der diamagnetischen, als der magnetischen Wirkung mit wachsender Entfernung oder bei abnehmender Kraft des inducirenden Poles erklärt, ist uns nicht ganz verständlich geworden. Welches auch das Verhältnifs der secundären gegenseitigen Wirkung der Theilchen zur primären inducirenden Wirkung der Pole sein möge, so scheint es uns, dafs mit der letzteren auch die erstere im gleichen Verhältnifs sich vermindern müsse. Uebrigens wird man bei diesen Betrachtungen nicht aufser Acht lassen, dafs nunmehr dargethan ist (1), dafs die Abnahme der magnetischen Anziehung und die der diamagnetischen Abstofsung mit wachsender Entfernung bei Anwendung kleiner kugelförmiger Massen einerlei Gesetz befolgen.

Als zweiten Hauptfall nimmt Feilitzsch an, dafs die erregende Ursache unmittelbar auf die Mitte des Stabes und in abnehmendem Grade nach den Enden hin wirkt. Die magnetische Erregung ist dann bei Substanzen der ersten und zweiten Art gleich, und zwar so, wie bei dem Eisen. In der That gab ein Wismuthstab von 32^{mm} Dicke und 160^{mm} Länge eine solche Erregung zu erkennen, wenn er in der Mitte auf seine halbe Länge hin von einer Kupferspirale in 5 Lagen umgeben war, durch welche ein electrischer Strom geleitet wurde. Eine östlich in 200^{mm} Entfernung aufgestellte Declinationsnadel, welche unter Einwirkung der Spirale und eines compensirenden Magnetstabes auf Null stand, wich nach Seiten des letzteren aus, wenn der Wismuthstab aus der Spirale genommen wurde.

Dafs Gemenge aus magnetischen und diamagnetischen Substanzen sich in der Nähe der Pole diamagnetisch, in

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 219 und insbesondere diesen Bericht, S. 259.

gröfserem Abstande magnetisch verhalten, hält Feilitzsch für eine einfache Consequenz seiner Theorie. In der Nähe überwiege der unmittelbar inducirende Einflufs der Pole; in gröfserem Abstande aber, wo dieser Einflufs abnehme, trete die gegenseitige inducirende Wirkung der Theilchen in's Uebergewicht. Der nämliche Wechsel trete ein, wenn nicht der Abstand der Pole wachse, sondern ihre Kraft abnehme.

Schliefslich übersetzt Feilitzsch seine Theorie noch in die Ampère'sche Ausdrucksweise, und giebt noch eine experimentelle Bestätigung einer Consequenz. Richtete er nämlich eine Kupferspirale aus einem Bündel von Drähten, die den Strom gemeinschaftlich aufnahmen, so ein, dafs die Windungen nach der Mitte hin eine immer kleinere Anzahl von Dräthen in sich enthielten, indem ein Draht nach dem anderen in gerader Richtung weiter lief, so verhielt sich diese Spirale einem diamagnetischen Körper analog. Eine Spirale, in welcher der Strom in der Richtung eines Uhrzeigers orientirt ist, hat demnach, nach Feilitzsch's Beobachtung, nur dann an der Eintrittstelle einen Südpol, wenn die Stromstärke in allen Windungen gleich oder nach der Mitte der Spirale hin gröfser ist.

Den Weber'schen Versuch (1), welcher bei dem Bewegen eines Wismuthstabes in einer Inductionsspirale einen entgegengesetzten Ausschlag des Galvanometers gab, als bei dem Bewegen eines Eisenstabes in gleicher Richtung, erklärt Feilitzsch in Uebereinstimmung mit seiner Theorie so, dafs in einem Falle schwächere Ströme, im anderen bei gleicher Richtung der Bewegung stärkere Molecularströme der Inductionsspirale genähert wurden.

J. Müller (2) hat das Verhalten der Gemenge aus magnetischen und diamagnetischen Substanzen aus einem anderen Gesichtspunkte zu erklären versucht. Er nimmt

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 262. — (2) Pogg. Ann. LXXXIII, 115; Arch. ph. nat. XVIII, 324.

Theorie des Diamagnetismus.

an, dafs der Uebergang aus dem magnetischen in das diamagnetische Verhalten, bei gröfserer Annäherung an die Pole oder bei Verstärkung dieser letzteren, darauf beruhe, dafs die magnetischen Theilchen bereits dem Maximum ihrer magnetischen Erregbarkeit nahe gekommen seien und daher nicht mehr in gleichem Verhältnisse, wie die erregende Ursache zunehmen, während die diamagnetischen Theilchen, weil noch weit von jener Grenze entfernt, noch proportional mit der Stärke der wirkenden Ursache erregt werden.

Theorie der magnekrystallinischen Wirkungen.

W. Thomson (1) hat an die theoretischen Arbeiten Poisson's (2) über Magnetismus erinnert und darauf aufmerksam gemacht, dafs darin eigentlich die Entdeckung der magnekrystallinischen Wirkungen anticipirt sei. Poisson sagt, dafs wenn man sich die magnetischen Elemente, anstatt von sphärischer, von einer anderen (etwa ellipsoïdischer) Gestalt, und die entsprechenden Axen parallel gerichtet denke, so werde eine aus solcher Substanz geschnittene Kugel von einem Magneten in verschiedener Stärke inducirt werden, je nach der Richtung, welche man den Axen der Elemente gegen die Axe des Magneten gebe. — Durch die Entdeckungen Plücker's und Faraday's, sowie namentlich durch die neueste Arbeit Tyndall's (3) über magnekrystallinische Wirkungen ist diese Folgerung geradezu bestätigt worden. Ob man sich als Ursache dieser Erscheinungen in der That eine nicht sphärische Form der Moleculargruppen, oder nur eine je nach der Richtung ungleich dichte Lagerung der krystallinischen Schichten denken möge, ist für die Entwickelung der Formeln für die Stärke der magnetischen Induction und die im magnetischen Felde auf solche Körper wirkenden Drehungsmomente gleichgültig. Thomson theilt diese Formeln mit, nachdem er in einer Reihe von Sätzen die Poisson'sche Theorie von

(1) Phil. Mag. [4] I, 177; II, 574. — (2) Mémoires de l'Institut, 1821, 1822 u. 1823. — (3) Vergl. S. 262.

der Hypothese zweier magnetischen Flüssigkeiten entkleidet und auf keine andere, als durch das Experiment gegebene Vorstellungen zurückgeführt hat. Ihm eigenthümliche Folgerungen aus der Theorie über magnekrystallinische Wirkung verspricht er in einer folgenden Abhandlung zu liefern. Die vorliegende Arbeit ist zum Auszug nicht geeignet.

Theorie der magnekrystallinischen Wirkungen.

Dasselbe gilt von zwei Arbeiten, welche unter dem Titel: Mathematische Theorie des Magnetismus, von W. Thomson (1) mitgetheilt worden sind.

Magnetische Eigenschaften der Gase.

Plücker (2) hat zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Gase die Methode der Wägung angewendet, welche ihm früher (3) in ähnlicher Weise für starre und tropfbarflüssige Körper gedient hatte. Die Wage war aus Glasstäben construirt, und enthielt mit Ausnahme der feinen Schneide kein Metall. Die Gase wurden in eine Glaskugel bei bekannter Temperatur und bei einem mittelst eines Manometers bestimmten Drucke eingefüllt, und die mit der Wage verbundene Kugel alsdann auf die abgerundeten Enden der Halbanker eines Hufeisenmagneten aufgesetzt. Aus dem Unterschied der Anziehung auf die leere und die mit Gas gefüllte Kugel ergab sich die magnetische Einwirkung auf das Letztere. Plücker bemerkt, dafs die Ergebnisse der Wägungen nur unter den Voraussetzungen als vergleichbar zu betrachten seien, dafs die einzelnen Theilchen der untersuchten Substanz nicht inducirend aufeinander wirken, und dafs bei allen Substanzen sowohl bei wachsender Entfernung als bei abnehmender Kraft des Magneten die magnetische Wirkung sich nach dem nämlichen Gesetze vermindere. Die beiden ersten Voraussetzungen hält

(1) Phil. Trans. f. 1851, Part I, 243 u. 269. — (2) Pogg. Ann. LXXXIII, 87; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 178; Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 342. Die Resultate dieser und der drei folgenden Arbeiten Plücker's finden sich von ihm selbst kurz zusammengestellt Compt. rend. XXXIII, 201; Instit. 1851, 298; Arch. ph. nat. XVIII, 146. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 253.

Magnetische Eigenschaften der Gase.

Plücker bei den Gasen für unbedingt zulässig, die letzte soll wenigstens als erste Annäherung gelten.

Sauerstoffgas wurde stark magnetisch angezogen und zwar, bis zu einem Druck von zwei Atmosphären, der Dichte proportional. Dasselbe Gesetz stellte sich bei der atmosphärischen Luft heraus. Dafs dieselbe etwas stärker angezogen wurde, als ihrem Gehalt an Sauerstoffgas entsprach, erklärte Plücker, da das Stickstoffgas sich durchaus magnetisch indifferent verhält, aus einer Anhäufung des Sauerstoffgases in der Nähe der Anker, wodurch die gleichmäfsige Mischung der Luft aufgehoben werde. Er suchte die Richtigkeit dieser Erklärung auf eudiometrischem Wege zu beweisen, indem er zwei plattgedrückte Glaskugeln mittelst einer Cautchoucröhre verband und während der Einwirkung des Magneten durch Einschnüren der Cautchoukröhre wieder trennte; doch fielen die Unterschiede an Sauerstoffgehalt noch innerhalb die Grenze der Beobachtungsfehler.

Wie Stickstoffgas, so verhielten sich auch Stickoxydulgas, Cyangas, Kohlensäure und Schwefelätherdunst magnetisch indifferent; Wasserstoffgas war schwach diamagnetisch. Mit Wasserstoffgas gemengt, verhielt sich der Sauerstoff wie im reinen Zustande. Da der Sauerstoff hiernach einzig unter allen untersuchten Gasen magnetisch ist, so kann der Magnet nach Plücker dienen, die Gegenwart von Sauerstoffgas in Gasgemengen zu erkennen.

Um das Verhältnifs der magnetischen Anziehung auf gleiche Gewichtsmengen Sauerstoffgas und Eisen auszumitteln, bestimmte Plücker (1), da eine directe Vergleichung nicht wohl ausführbar ist, jenes Verhältnifs zuerst für Sauerstoffgas und eine ungesättigte Eisenchloridlösung, womit er nach einander die nämliche Kugel füllte. Er fand für gleiche Gewichte das Verhältnifs 8,0678 : 1. Eisen,

(1) Pogg. Ann. LXXXIII, 108; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 179; Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 344.

Magnetische Eigenschaften der Gase.

aus reinem Eisenoxyd mittelst Wasserstoffgas reducirt und mit Schmalz und Wachs zu einer homogenen Masse gemischt, wurde mit der Eisenchloridlösung verglichen und daraus das Verhältnifs der Anziehung für gleiche Gewichte Lösung und reines Eisen, wie 1 : 2304,9 berechnet. Es ergab sich hieraus :

	Eisen	Sauerstoffgas
der Magnetismus gleicher Gewichte	1000000	3500
	285,7	1
der Magnetismus der Atome	81,8	1

E. Becquerel (1) hatte das Verhältnifs der Magnetismen von Eisen und Sauerstoffgas wie 1000000 : 377, also den Magnetismus des letzteren etwa 10mal geringer gefunden.

Plücker (2) wurde durch gewisse Beobachtungen veranlafst, den Gasen Coërcitivkraft zuzuschreiben, was freilich nach den seither mit dem Namen Coërcitivkraft verbundenen Vorstellungen etwas paradox erscheint. War nämlich eine mit Sauerstoffgas gefüllte Glaskugel über den genäherten Halbankern eines Electromagneten ins Gleichgewicht gebracht und waren dann 20 Milligramm erforderlich, um den Ballon abzureifsen, wenn der Magnet in Thätigkeit gesetzt war, so brachte Plücker zunächst nur das kleine Gegengewicht von 2 Milligrammen an, so dafs der Ballon noch mit einer Kraft von 18 Milligrammen an den Ankern haftete. Wurde nun nach Unterbrechung des Stromes abgewartet, bis sich der Ballon um einige Millimeter entfernt hatte und der Strom dann im umgekehrten Sinne in Gang gesetzt, so beobachtete Plücker zunächst immer eine deutliche Abstofsung, welche erst nach einiger Zeit wieder in Anziehung überging. Wurde der Strom gewechselt, während der Ballon am Anker haftete, so war auch dann eine momentane Abstofsung zu bemerken, und wenn zwischen Ballon und Anker vorher eine Glasplatte

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 219. — (2) Pogg. Ann. LXXXIII, 299; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 186; Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 344.

Magnetische Eigenschaften der Gase.

eingeschaltet war, so ging die Abstofsung beim Stromwechsel nicht mehr in Anziehung über. Plücker sagt, dafs man hier eine Polarität der Gastheilchen erkenne, welche nicht zugleich mit der inducirenden Wirkung wieder verschwinde. Die Coërcitivkraft des Sauerstoffgases scheint ihm vollständig erwiesen; er findet sie noch in Gemengen dieses Gases mit Stickstoffgas, Kohlenoxyd, Chlor, sowie im Stickstoffoxyd und der salpetrigen Säure wieder. Nimmt man den Magnetismus des Sauerstoffgases zur Einheit, so fand Plücker (1) denjenigen der beiden letztgenannten Verbindungen in einer weiteren Untersuchung :

	bei gleichem Gewicht	bei gleichem Volum
Stickstoffoxydgas	0,476	0,456
Salpetrige Säure	0,226	0,342

Die Betrachtungen, welche Plücker an diese Bestimmungen knüpft, stimmen nicht ganz mit den Ansichten überein, welche bezüglich jener beiden Verbindungen bei den Chemikern angenommen sind. Die Untersalpetersäure wird im Gaszustande von dem Magnete nicht afficirt (in einer Kältemischung unter — 20° condensirt, verhält sie sich als Flüssigkeit diamagnetisch), und Plücker schliefst hieraus, dafs diese Säure eine wirkliche chemische Verbindung sei. Sie würde nothwendig magnetisch sein, wenn sie ein Gemenge wäre, worin Stickoxydgas vorkäme. Die oben für die salpetrige Säure gefundene Zahl hält Plücker für etwas zu grofs, weil sich ein Theil des nicht ganz trockenen Gases zersetzt habe. Er hält es für wahrscheinlich, dafs die Magnetismen der beiden untersuchten Gase bei gleichem Gewicht sich wie 3 : 2, also gerade so verhalten, wie wenn die salpetrige Säure ein Gemenge von Stickoxydgas und Untersalpetersäure wäre.

Weder die zu einer grünen Flüssigkeit condensirte salpetrige Säure, noch das rückwärts aus derselben entwickelte Gas verhielt sich deutlich magnetisch; und Plücker schliefst

(1) Pogg. Ann. LXXXIV, 161; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 188; Arch. ph. nat. XIX, 102; Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 345.

hieraus, dafs man es in diesen Fällen nicht mehr mit reiner salpetriger Säure zu thun habe.

Magnetische Eigenschaften der Gase.

Faraday (1) hat in der 25ten Reihe seiner Experimentaluntersuchungen einige Versuche darüber angestellt, ob die magnetische Eigenschaft des Sauerstoffgases und der Luft sich durch eine Verdichtung, die diamagnetische Eigenschaft anderer Gase sich durch eine Verdünnung in der Nähe der Magnetpole zu erkennen gebe. Indem er einen Lichtstrahl dicht über die Polflächen kräftiger Electromagnete hinstreifen liefs, hoffte er aus der Brechung dieses Strahls eine Dichtigkeitsänderung zu erkennen. Es trat indessen keine derartige Wirkung ein. — Hierauf bildete Faraday zwischen zwei quadratischen Polflächen von 3 Zoll Seite, welche einander bis auf $\frac{1}{10}$ Zoll Abstand genähert wurden, einen luftdicht geschlossenen Behälter, in welchen durch Hähne nacheinander verschiedene Luftarten eingefüllt werden konnten; ein Capillarröhrchen, welches mittelst eines Hahns mit dem Behälter in Verbindung gesetzt werden konnte, trug einen Index von gefärbtem Weingeist; eine Verschiebung dieses Index um 0,01 Zoll entsprach einer Volumänderung von 0,00001 des Gases im Behälter; allein es wurde nicht die geringste Anzeige einer solchen Aenderung bemerkt, wenn der Electromagnet in Thätigkeit gesetzt wurde. Ebensowenig war eine solche zu erkennen an den Gasen, die in ein Gefäfs eingeschlossen waren, welches die sich berührenden Polspitzen ringförmig umgab. Der Index hätte hier eine Volumänderung von $\frac{1}{2300000}$ angezeigt.

Nachdem Faraday sich einige Zeit bemüht hatte, die magnetischen Eigenschaften der Gase zu studiren, indem er mit denselben Seifenblasen anblies, welche dann, noch

(1) Phil. Trans. f. 1851, Part I, 7; J. Phys. Ausl. I, 512; Pogg. Ann. Ergzsbd. III, 78; im Ausz. Phil. Mag. [4] I, 68; Sill. Am. J. [2] XI, 411; Arch. ph. nat. XVI, 129; Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 243; Instit. 1851, 93; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 180.

Magnetische Eigenschaften der Gase.

an dem Blaseröhrchen hängend, in das magnetische Feld gebracht, wurden, gelangte er zu der Erfindung seines Differentialmagnetoscops, welches nach seiner wesentlichen Einrichtung bereits im vorjährigen Berichte (1) beschrieben wurde, worauf wir hier verweisen. Waren die beiden Glasröhrenstücke, welche von dem Querstäbchen zu beiden Seiten der Magnetaxe und in gleichem Abstande von derselben herabhingen, offen, also mit der umgebenden Luft in Verbindung, so blieben sie in Ruhe, wenn der Magnet in Thätigkeit gesetzt wurde. Diefs bewiefs die gleiche Einwirkung des Magneten auf beide Glashüllen. Auch wenn beide Kugeln luftleer gemacht oder mit gleichem Gas von gleicher Dichte gefüllt wurden, herrschte Gleichgewicht. Hatte aber das nämliche Gas in beiden Glaskugeln ungleiche Dichte, oder waren verschiedene Gase eingefüllt, so gab der Apparat den Unterschied der magnetischen Wirkung auf beide Gasmassen mit grofser Empfindlichkeit an, und zugleich frei von jedem andern Einflusse. Das stärker angezogene oder schwächer abgestofsene Gas nähert sich der Axenlinie, und die Torsion des Fadens, welche man anwenden mufs, um die Glaskugeln in die symmetrische Lage gegen die Axenlinie zurückzuführen, ist ein Mafs jenes Unterschiedes der Wirkung auf beide Gasmassen.

Neben den schon im vorjährigen Berichte (2) mitgetheilten Resultaten führen wir noch an, dafs Faraday das indifferente Verhalten des Stickstoffs dadurch bewies, dafs er die beiden Glaskugeln mit diesem Gase, aber von sehr ungleicher Dichte, füllte und zeigte, dafs die Kugeln dabei in ihrer symmetrischen Lage verharrten. Es stimmt damit überein, dafs, wie Faraday (3) an einem andern Orte zeigte, das magnetische Verhalten eines heifsen Stickstoffstromes in der Nähe der Pole von dem eines kalten

(1) Jahresber. f. 1850, 220. — (2) Ebendaselbst. — (3) Phil. Trans. f. 1851, Part I, 45; J. Phys. Ausl. II, 45; Pogg. Ann. Ergzsbd. III, 185.

Stromes in Nichts verschieden ist, während heiſse Luft in kalter aufsteigend in äquatorialer Richtung abgestoſsen wird und die magnetische Kraft des Sauerstoffs bedeutend abnimmt, wenn er erhitzt wird. Auch die folgenden Gase fand Faraday magnetisch indifferent: Chlor, Bromdampf, Wasserstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd, salpetrigs. Gas, salzs. Gas, schweflige Säure, Jodwasserstoffsäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Steinkohlengas, Aetherdampf, Schwefelkohlenstoffdampf. Cyan und ölbildendes Gas schienen schwach diamagnetisch zu sein, Stickstoffoxydul und Stickstoffoxyd zeigten sich schwach magnetisch.

Magnetische Eigenschaften der Gase.

Den nämlichen Differentialapparat wandte Faraday an, um die magnetische Kraft des Sauerstoffs mit derjenigen einer Eisenvitriollösung zu vergleichen, indem er diese Lösung so lange mit destillirtem Wasser verdünnte, bis dieselbe ein gleiches Volum Sauerstoffgas in gleichem Abstand von der Magnetaxe im Gleichgewicht hielt. Es ergab sich die Magnetkraft des Sauerstoffs so groſs, wie die einer wässerigen Eisenvitriollösung, welche das 17 fache Gewicht des Sauerstoffgases an Salz oder das 3 bis 4 fache Gewicht an metallischem Eisen enthielt.

Magnetisches Leitvermögen. Atmosphärischer Magnetismus.

Seinen reichhaltigen experimentellen Untersuchungen hat Faraday (1) zwei Arbeiten von theoretischer oder speculativer Natur folgen lassen, welche zwar von ihrem Autor in einem engen Zusammenhange aufgefaſst und dargestellt worden sind, sich indessen, da sie verschiedene Gegenstände betreffen, auch getrennt würden betrachten lassen. In der ersteren Arbeit trägt Faraday eine neue theoretische Auffassungsweise der magnetischen Erscheinungen überhaupt vor. Alle Körper, mit Ausnahme der selbstmagnetischen, wie Stahl oder natürlicher Magnetstein, theilt der genannte Forscher in *paramagnetische*, als

(1) Phil. Trans. f. 1851, Part I, 29 u. 85; J. Phys. Ausl. II, 14. 169. 296. 385; Pogg. Ann. Ergzsbd. III, 108. 187; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XI, 413. 416; XII, 69; Instit. 1851, 103; Arch. phys. nat. XVI, 132; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 183.

Magnetisches Leitvermögen. Atmosphärischer Magnetismus.

deren Repräsentant das weiche Eisen, und *diamagnetische*, als deren Repräsentant das Wismuth gelten kann. Das verschiedene Verhalten dieser Körper führt er nicht, wie man diefs bisher versuchte, auf anziehende und abstofsende Kräfte zurück, sondern auf das von ihm sogenannte magnetische *Leitvermögen*. Schon seit längerer Zeit legt Faraday seinen theoretischen Betrachtungen die Vorstellung von *Magnetkraftlinien* zu Grunde, von Linien nämlich, die man in der Nähe eines kräftigen Stahlmagneten mit Eisenfeile sichtbar machen kann, und welche continuirlich von Pol zu Pol und in diesen Punkten am Dichtesten zusammenlaufen. Wo irgend im magnetischen Felde diese Linien dichter zusammengehen, deuten sie eine Verstärkung der magnetischen Kraft an. Eine feine Probirnadel richtet sich überall im magnetischen Felde parallel der durch sie gehenden Kraftlinie. Der leere Raum wird von den Magnetkraftlinien durchdrungen, aber mit gröfserer Leichtigkeit gehen diese Linien durch die paramagnetischen Substanzen, während die diamagnetischen den Durchgang derselben erschweren. Bringt man eine paramagnetische Substanz, z. B. eine Eisen- oder Sauerstoffkugel, in ein magnetisches Feld von überall gleicher Intensität, in welchem die Kraftlinien parallel zwischen den Polflächen in überall gleicher Dichte angeordnet sind, so werden sie alsbald in jener Substanz verdichtet, so dafs sie enger in derselben zusammenlaufen; ein diamagnetischer Körper in dieses Feld gebracht, macht im Gegentheil die Kraftlinien auseinanderweichen. Wenn man die Richtungsänderung, die Verdichtung und Verdünnung, welche die Kraftlinien durch Einführung dieser Substanzen in das magnetische Feld auch aufserhalb derselben erfahren, in Betracht zieht und mit Faraday annimmt, dafs die paramagnetischen Körper das Bestreben haben, immer nach den Stellen der dichtesten Anhäufung der Kraftlinien hin zu gehen, dafs die diamagnetischen Körper dagegen die Stellen gröfster Verdünnung jener Linien aufsuchen, so erklären sich nach allem diesem allerdings die Orts- und Richtungs-

änderungen, welche man an jenen Substanzen im magnetischen Felde beobachtet hat.

Magnetisches Leitvermögen. Atmosphärischer Magnetismus.

Die magnekrystallinische Richtkraft beruht nach dieser Vorstellungsweise auf der Fähigkeit der Krystalle, in Einer Richtung die magnetischen Kraftlinien besser durchzulassen, und in Folge hiervon dichter zu sammeln, als nach anderen Richtungen. Nicht ganz eben so leicht, wie das Vorhergehende, ist, wie es uns scheint, der von Faraday aufgestellte Begriff der *Leitungspolarität* zu erfassen. Wenn wir den großen englischen Physiker recht verstehen, so meint er damit das Richtungsbestreben, welches paramagnetische und diamagnetische Körper in Folge der eigenthümlichen Convergenz und Divergenz der durch ihre Masse verlaufenden und aus derselben austretenden Kraftlinien annehmen.

In der zweiten Arbeit geht Faraday davon aus, dafs auch die Erde ein grofser Magnet ist, dessen Kraftlinien, von den Polen ausgehend, unter der Erdoberfläche, in und über der Atmosphäre im Weltraume zusammenlaufen. Mit der freibeweglichen Magnetnadel beobachten wir den Verlauf dieser Kraftlinien nur an Einer, zudem noch sehr unregelmäfsigen Fläche, der Erdoberfläche, wo die reguläre Form jener Linien durch mancherlei locale Einflüsse gestört ist. Faraday ist nun der Ansicht, dafs vermöge der magnetischen Kraft des Sauerstoffes die Bewegungen der Atmosphäre einen entschiedenen Einflufs auf die Richtung der Magnetnadel äufsern, ja dafs die täglichen und jährlichen Aenderungen der Declination und Inclination der Magnetnadel, sowie der Intensität des Erdmagnetismus in den, namentlich durch den Einflufs der Sonnenstrahlen hervorgerufenen, Veränderungen im Zustand der Atmosphäre ihre Erklärung finden.

Derjenige Theil der Atmosphäre, welcher am Tage und im Sommer vorzugsweise von der Sonne erwärmt wird, nimmt ein geringeres magnetisches Leitungsvermögen an, als die Luft auf der Nacht- und der Winterhälfte. Die Kraftlinien weichen in den erwärmten Regionen auseinander

Magnetisches Leitvermögen. Atmosphärischer Magnetismus.

und nehmen andere Krümmungen an, daher einestheils die magnetische Intensität sich vermindert, anderntheils die Richtung der Magnetnadel afficirt wird.

Uebrigens giebt, nach Faraday, eine schwingende Magnetnadel oder ein Magnetstab nicht die entsprechenden Intensitätsänderungen an. Man wird vielmehr dann, wenn das Leitungsvermögen der Luft abnimmt, eine Zunahme der Schwingungszahl der Nadel beobachten, weil diese alsdann gerade wegen des geringeren Leitungsvermögens der Umgebung mehr Kraftlinien in sich verdichtet. Eine Nadel kann daher eine Intensitätszunahme aus zwei Ursachen anzeigen, entweder weil die Intensität des Erdmagnetismus in der That gewachsen ist, oder weil das magnetische Leitungsvermögen der Umgebung abgenommen hat. Der Einflufs einer Aenderung der ursprünglichen Kraft und der Umgebung können sich unter Umständen gerade compensiren, so dafs eine Nadel keine Aenderung anzeigt, wo deren doch in der That stattgefunden haben. Der Magnet giebt demnach, wie Faraday bemerkt, keine genauen Messungen der erdmagnetischen Kraft, und es ist möglich, dafs die täglichen und jährlichen Intensitätsänderungen, welche man zu beobachten glaubt, nur dem Einflufs der Umgebung zuzuschreiben sind.

Der Zusammenhang der täglichen und jährlichen Veränderungen der Declination mit denjenigen der Tages- und Jahreswärme ist dem periodischen Verlaufe nach längst erkannt und festgestellt. Wir folgen hier Faraday nicht in's Einzelne seiner Betrachtungen, mit Hülfe deren er nachweist, wie die Declinationsänderungen an einigen Stationen der nördlichen und südlichen Erdhälfte (1) sich der Richtung und der Zeitperiode nach aus dem Einflufs der Sonne auf die Atmosphäre erklären. Ohne Hülfe von Figuren würde dieser specielle Theil von Faraday's Arbeit nur

(1) Entnommen aus Sabine, magnetical and meteorological observations, Toronto, 1840, 1841, 1842.

schwer verständlich darzustellen sein. Das Vorausgehen der gröfsten Declinationsänderung vor der Stunde der gröfsten Tageswärme erklärt Faraday aus der Annahme, dafs die Temperaturänderungen in den höheren Luftschichten, wo das Maximum früher eintritt, die dort verlaufenden Kraftlinien bereits verändert und dadurch einen Einflufs auf den Stand der Magnetnadel am Boden ausgeübt haben, ehe dieser die höchste Temperatur erreicht hat.

Magnetisches Leitvermögen. Atmosphärischer Magnetismus.

Es ist begreiflich, dafs nach den vorgetragenen Ansichten auch die unregelmäfsigen Aenderungen im Zustand der Atmosphäre, mögen sie durch die Sonne, durch Winde, durch Gewölk oder wässerige Niederschläge veranlafst sein, auf die Magnetnadel ihren Einflufs äufsern müssen, und Faraday leitet daraus die unregelmäfsigen Variationen der Nadel ab. Er vergifst nicht, des Einflusses der Passate, der Ebbe und Fluth in der Atmosphäre und selbst des eigenthümlichen Zustandes der Luft, wie er über einer grofsen Stadt wie London eintritt, zu gedenken. — Er hält es nicht für unmöglich, dafs der Magnetismus der Erde stürmische Bewegungen in der Atmosphäre hervorrufe, indem er veranlasse, dafs eine Luftmasse durch eine stärker paramagnetische aus einer gewissen Stelle des erdmagnetischen Feldes verdrängt werde. — Der magnetischen Stürme, welche zugleich mit starken Nordlichtern auf der Erde auftreten, gedenkt zwar Faraday auch, doch hat er eine eigentliche Erklärung dieser Erscheinung im Zusammenhang mit seinen theoretischen Ansichten nicht gegeben.

Polarität diamagnetischer Körper.

Tyndall (1) hat sich mit der Erörterung der Frage über die Polarität diamagnetischer Körper, welche von Reich, Weber, Poggendorff und Plücker (2) behauptet, von Faraday (3) aber widersprochen wurde, experimentell beschäftigt. Er wandte die Untersuchungsme-

(1) Phil. Mag. [4] II, 333; im Ausz. Arch. ph. nat. XVIII, 215; Sill. Am. J. [2] XII, 267; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 175. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 259 u. 260. — (3) Jahresber. f. 1850, 221.

Polarität diamagnetischer Körper.

thode Poggendorff's an, welche darin besteht, dafs man auf ein zwischen den Polen des Electromagneten aufgehängtes und durch sie gerichtetes Wismuthstäbchen den Strom einer dasselbe umgebenden Kupferspirale wirken läfst und aus der Ablenkung auf die Lage der Pole im Wismuth schliefst. Poggendorff hatte die Ablenkung so gefunden, als ob der Nordpol des Electromagneten in der ihm zugewendeten Hälfte des äquatorial gerichteten Wismuthstäbchens einen Nordpol, und der Südpol des Electromagneten einen Südpol im Wismuth inducirt hätte. Tyndall giebt an, constant das Gegentheil beobachtet zu haben, so dafs also die Ablenkungen der Wismuthstäbchen nach der nämlichen Seite hingingen, wie die Ablenkungen offenbar magnetischer, z. B. von Eisenstäbchen. Tyndall experimentirte insofern unter günstigeren Verhältnissen, als es ihm gelungen war, ein Wismuthstäbchen von 1 Zoll Länge und ¼ Zoll Dicke darzustellen, in welchem der Hauptblätterdurchgang rechtwinkelig gegen die Längenrichtung gestellt war. Dieses Stäbchen stellte sich vermöge der Krystallrichtkraft entschieden axial und konnte daher eine kräftigere Polarität annehmen, als diefs bei einer transversalen Theilung eines Wismuthstäbchens in eine nordpolare und südpolare Hälfte möglich ist. Wenn die Axe der Kupferspirale äquatorial gerichtet war, trat eine Ablenkung von 35° in dem oben angegebenen Sinne ein; sie ging nach der andern Seite, wenn der Strom der Spirale gewechselt wurde. War die Axe dieser letzteren der Verbindungslinie der Magnetpole parallel gerichtet, und ging der Strom in gleichem Sinne mit den Molecularströmen, wie sie nach Ampère's Theorie im Wismuth kreisen müssen, wenn dieses dem Electromagneten die entgegengesetzten Pole zuwendet, so war die Richtkraft des Stäbchens verstärkt; durch Umkehrung des Stroms konnte das Stäbchen bis zum völligen Umschlagen abgelenkt werden.

Tyndall nimmt nach diesen Versuchen eine Polarität des Wismuths an, freilich im umgekehrten Sinne, wie alle

Forscher, welche sich bisher mit dem Gegenstand beschäftigten. Die beobachteten Ablenkungen sucht er aus dem Faraday'schen Satze zu erklären, wonach magnetische Körper immer den Punkten gröfster Intensität im magnetischen Felde zustreben, während diamagnetische Körper sich von jenen Punkten möglichst entfernen. Er giebt zugleich eine Methode an, nach welcher man mittelst einer Probirnadel die Aenderungen erforscht, welche der die Spirale durchlaufende Strom in den Intensitätsverhältnissen des magnetischen Feldes hervorbringt.

Polarität diamagnetischer Körper.

Gesetze der diamagnetischen Abstofsung.

Eine Arbeit von E. Becquerel (1) über die Einwirkung der Magnetpole auf eine grofse Menge starrer, tropfbarflüssiger und gasförmiger Körper, deren Resultate nach Auszügen des Verfassers wir bereits im vorjährigen Berichte (2) mitgetheilt haben, liegt nun vollständiger vor, ohne dafs wir defshalb Veranlassung hätten, noch weiter auf den Gegenstand einzugehen.

Tyndall (3) hat, ohne E. Bequerel's (4) Arbeiten zu kennen, eine ganz ähnliche Methode angewendet, um das Gesetz der Abstofsung diamagnetischer Substanzen mit dem Gesetz der Anziehung magnetischer Substanzen zu vergleichen. Während Becquerel seitlich angebrachte Magnetpole auf Stäbchen aus diamagnetischen Substanzen wirken liefs, hing Tyndall am Torsionsfaden einen Stab von Holz auf, in dessen löffelförmig ausgehöhlte Enden Kugeln aus chemisch reinem Wismuth, Schwefel oder Kalkspath eingelegt wurden. Die diamagnetische Abstofsung verhielt sich, wie die magnetische Anziehung, dem Quadrat der Stromstärke proportional. Dafs Plücker ein abweichendes Verhalten fand, glaubt Tyndall der Nichtbeachtung von Nebenumständen zuschreiben zu müssen; er beob-

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXII, 68; im Ausz. Arch. ph. nat. XVII, 272; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 177. — (2) Jahresber. f. 1850, 219. — (3) Pogg. Ann. LXXXIII, 384; Berl. Acad. Ber. 1851, 398; Phil. Mag. [4] II, 165; im Ausz. Instit. 1851, 270; Arch. ph. nat. XVIII, 211; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 190.— (4) Jahresber. f. 1850, 217.

Gesetze der diamagnetischen Abstofsung.

achtete selbst mehrere Fälle, welche auf den ersten Anblick zu einer ähnlichen Auslegung führen konnten. War auf das eine Ende des Holzstabes eine Wismuthkugel, auf das andere ein Zinkwürfel aufgelegt, so kam der Stab, wenn ein Strom von 10° die Eisenkerne umkreiste, in 4° Abstand von der Nulllinie zur Ruhe. Bei Verstärkung des Stromes trat eine weitere Abstofsung ein, gerade wie wenn die diamagnetische Wirkung in stärkerem Verhältnifs gewachsen wäre, als die magnetische Anziehung. Allein Tyndall bemerkt, dafs, wenn im ersten Falle die Kraft der Anziehung auf das Zink gleich 8 Torsionsgraden gewesen, die Abstofsung des Wismuths = 12° gewesen sein müsse, da dieselbe der Anziehung des Zinks und der Torsion des Fadens von 4° das Gleichgewicht gehalten. Verstärke man den Strom so, dafs die Einwirkung der Eisenkerne auf das Vierfache wachse, so betrage die Abstofsung gegen das Wismuth nunmehr 48 Torsionsgrade, welche durch die 32° + 4° in entgegengesetzter Richtung nicht im Gleichgewicht gehalten werden können; daher eine weitere Abstofsung.

In einem späteren Theile seiner Arbeit macht indessen Tyndall doch noch auf einen charakteristischen Unterschied zwischen Wismuth und Eisen bezüglich ihres Verhaltens gegen Magnetpole in verschiedenem Abstande aufmerksam. Er fand nämlich, dafs eine Eisenkugel, einmal in Berührung mit einer Polfläche des Electromagneten, das anderemal durch eine Glasplatte von etwa $\frac{1}{15}$ Zoll Dicke von derselben getrennt, im letzteren Falle mit dem 90ten Theile der Kraft abgerissen wurde, welche im ersten Falle angewendet werden mufste. Die Kraft, mit welcher Kugeln von Eisenvitriol oder Spatheisenstein anhafteten, wurde dagegen durch Einschieben der Glasplatte nur unmerklich vermindert. »Ein Eisensalz«, sagt Tyndall, »gleicht dem Eisen in unmittelbarer Nähe an den Polen mehr, als in gröfserer Ferne, und eine Wismuthkugel verhält sich in dieser Beziehung genau, wie ein Eisensalz. Eine kleine

Veränderung in der Lage bringt bei dem einen keinen grofsen Unterschied in der Anziehung, bei dem andern keinen in der Abstofsung hervor.« Die Unterschiede in diesem Verhalten treffen also nicht den Magnetismus und Diamagnetismus, sondern kommen bei den magnetischen Substanzen allein schon vor. Ein diamagnetisches Metall, welches dem Eisen analog sich verhielte, ist freilich zur Zeit noch unbekannt.

Gesetze der diamagnetischen Abstofsung.

Die Torsionswage wandte Tyndall ferner an, um die Richtigkeit der Erklärung, welche er und Knoblauch (1) von der Krystallrichtkraft gegeben hatten, durch directe Versuche zu beweisen. Er brachte Kugeln aus Kalkspath und Spatheisenstein, Würfel aus Eisenvitriol und Wismuth auf den Holzstab in seiner Drehwage, und zwar bei gleicher Stromkraft nacheinander in verschiedener Lage gegen die Krystallaxen. In den Stellungen 1 und 3 waren die optischen Axen parallel den Axen der Eisenkerne, in den Stellungen 2 und 4 rechtwinkelig dagegen. Kalkspath- und Eisenvitriolkrystalle gaben folgende Resultate :

Krystallrichtkraft.

		Kalkspath Abstofsung		*Eisenvitriol* Anziehung
Stellung	1	28,5	57	43,0
„	2	26,5	51	36,3
„	3	27,0	53	40,0
„	4	24,5	48	34,5

Der Spatheisenstein wurde in der Stellung 1 und 2 bei wechselnder Stromstärke untersucht. Ebenso ein Wismuthwürfel von 6^{mm} Seitenlänge; je nachdem die Richtung der leichtesten Spaltung rechtwinkelig oder parallel zur Magnetaxe stand, entsprach diefs der oben angegebenen Stellung 1 oder 2.

Spatheisenstein (Anziehung)			*Wismuth* (Abstofsung)		
Stromstärke	Stellung 1	Stellung 2	Stromstärke	Stellung 1	Stellung 2
15°	4,3	30,5	20°	8	11,7
20°	8,0	56,0	30°	23	34,8
25°	12,9	82,5	40°	53	78,0
30°	20,0	142,5	45°	76,5	111
			50°	110	153

(1) Jahresber. f. 1850, 224.

Krystallrichtkraft.

Wie man sieht, steht die Anziehung in den beiden Hauptlagen bei dem Eisenvitriol im Verhältnifs von 6 : 7, bei dem Spatheisenstein von 1 : 7; die Abstofsung bei dem Kalkspath im Verhältnifs von 10 : 11, bei dem Wismuth von 11 : 15. Auch Faraday (1) hat mittelst seines oben (S. 252) erwähnten Differentialmagnetoscops gezeigt, dafs krystallinisches Wismuth stärker in Richtung seiner krystallographischen Hauptaxe, als nach der zu ihr rechtwinkeligen Richtung abgestofsen wird.

Ganz entsprechend dem Gange, welchen Knoblauch und Tyndall bei ihrer Untersuchung über die Krystallrichtkraft eingeschlagen hatten, unterwarf nun Letzterer Würfel, welche aus Wismuthpulver oder aus gepulvertem Spatheisenstein mit etwas Gummiwasser geformt, oder aus Wachs, aus der Krume von Weifsbrod, aus steifem Teig von feinem Weizenmehl gebildet und nach Einer Richtung vorzugsweise comprimirt waren, der Einwirkung der Electromagnete in der Drehwage. Auf alle diese Körper war die ihnen eigenthümliche Wirkung in der Compressionsrichtung am Stärksten. Der Würfel aus Wismuthpulver wurde nach dieser Richtung anderthalbmal stärker abgestofsen, als nach der darauf rechtwinkeligen; im magnetischen Felde stellte sich die Compressionsrichtung äquatorial, während der Würfel von Spatheisenstein diese Richtung in die Magnetaxe stellte.

Mit vielem Scharfsinn hat Tyndall den Einwand entkräftet, dafs bei der Compression die kleinen Krystalltheilchen, aus welchen das Wismuthpulver bestehe, gerichtet werden und daher die Richtkraft des Würfels rühre. Er bemerkt, dafs die Compressionsrichtung, gegen welche sich die kleinen Krystallschüppchen jedenfalls rechtwinkelig stellen würden, sich nach dieser Annahme axial und nicht äquatorial einstellen dürfe, wie es doch in der That ge-

(1) Phil. Trans. f. 1851, Part I, 40; J. Phys. Ausl. II, 36; Pogg. Ann. Ergzsbd. III, 127.

Krystallrichtkraft.

schehe. Auch könne das Verhältnifs der Abstofsung in den beiden Hauptlagen bei dem Modell nach jener Erklärung unmöglich stärker ausfallen, als an dem natürlichen Krystall, während das erstere Verhältnifs = 1,5, das letztere = 1,36 gefunden worden sei. Ein Wismuthkrystall, welcher im Schraubstock so comprimirt worden, dafs die Flächen des Blätterdurchgangs dichter zusammenrückten, richtete diese Flächen dann im magnetischen Felde nicht mehr äquatorial, sondern axial. In der Drehwage wurde der Krystall nach der Compressionsrichtung am Stärksten abgestofsen.

Hankel (1) hat die Ungleichheit der Abstofsung des Wismuths durch einen Magnetpol, je nachdem die Normale zum Hauptblätterdurchgang parallel oder rechtwinkelig zur Magnetaxe stand, nach einer ähnlichen Methode, wie Becquerel und Tyndall, zu bestimmen gesucht. Der Faden aus Kupfer war $2^{m},720$ lang und $0^{mm},05$ (?) dick, trug einen Querbalken, auf dessen einen 108^{mm} langen Arm das Wismuth aufgelegt wurde, während das Ende des anderen, 120^{mm} langen Armes einen verticalen Spiegel trug, in welchem eine entfernte Scale mittelst eines Fernrohres abgelesen wurde. Zwei mit den gleichnamigen Polen auf einander befestigte Stahlmagnete von 122 Centimeter Länge wurden dem Wismuthstück im Abstand von 42^{mm} so gegenübergestellt, dafs die Magnetaxe auf der Ruhelage des Balkens nahe rechtwinkelig stand. Hankel bestimmte nun aus den Elongationen, welche der schwingende Querbalken erreichte, seine Ruhelage, wenn der Magnet entfernt, oder wenn er wirksam war. Dabei wurde das Wismuthstück zuerst unter der Mitte des Querbalkens befestigt, und so die auf den letzteren vom Magneten ausgeübte Anziehung bestimmt, und dann erst das Wismuth am Ende des Querbalkens aufgelegt, und in verschiedenen Versuchen die

(1) Berichte d. Sächs. Gesellsch. der Wissensch. zu Leipzig, 1851, Heft II, 99.

Krystallrichtkraft.

Normale zum Blätterdurchgang nach und nach in verschiedene Azimute gegen die Magnetaxe gebracht. Nennen wir die Abstofsungen bei den Azimuten 0 und 90° A und B, so ergab eine erste vorläufige Versuchsreihe mit einem parallelopipedischen Wismuthstück ($23^{mm},8$ lang und 10^{mm} breit und hoch) $\frac{A}{B} = 0,72$. Hankel hält diesen Werth für etwas zu grofs; er ist mit dem von Tyndall gefundenen Verhältnifs : $\frac{11}{15} = 0,73$, nicht strenge vergleichbar, weil Hankel nicht das Verhältnifs der Kräfte, sondern der Anzahl Scalentheile angiebt, welche den Abstofsungsbogen mafsen. — In einer zweiten Versuchsreihe mit einem Wismuthcylinder (18^{mm} Länge und $8^{mm},4$ Durchmesser), in welchem der Blätterdurchgang parallel der Cylinderaxe lief, fand Hankel im Mittel die folgenden Werthe:

Winkel der Normale zum Blätterdurchgang mit der Magnetaxe	Abstofsungen
15°	94,1
45°	113,3
75°	132,4

und indem er die Interpolationsformel : $n = a + b \sin^2\varphi$ darauf anwandte, wo φ den Winkel der Normalen mit der Magnetaxe bedeutet, ergab sich $a = 90,7$, $b = 45,3$, also

$$\frac{A}{B} = \frac{a}{a + b} = 0,67.$$

De la Rive (1) hat einen ausführlichen Bericht über die Arbeiten gegeben, welche Plücker, Faraday, Tyndall und Knoblauch bezüglich des Verhaltens der krystallisirten Körper im magnetischen Felde unternommen haben.

Verhalten der Krystalle zwischen electrischen Polen.

Die eigenthümliche Richtkraft, welche Krystalle zwischen Magnetpolen zeigen, veranlafste Knoblauch (2), das Verhalten derselben in der Nähe electrischer Pole einer Untersuchung zu unterwerfen. Körper von vorherrschender Längenrichtung stellen sich zwischen den beiden Polen einer trockenen electrischen Säule immer von Pol zu Pol (axial).

(1) Arch. ph. nat. XVI, 177. — (2) Pogg. Ann. LXXXIII, 289; Phil. Mag. [4] II, 33; Instit. 1851, 404; Berl. Acad. Ber. 1851, 271; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 194; Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 117; Arch. ph. nat. XIX, 214.

Verhalten der Krystalle zwischen electrischen Polen.

Kreisrunde Scheiben aus unkrystallinischen Substanzen sind vollkommen richtungslos, wenn sie aus völlig homogener Masse bestehen; sie richten sich dagegen, wie z. B. Holzplatten und Elfenbeinplatten, mit ihrer Faserrichtung axial, wenn die Masse eine nach verschiedenen Richtungen ungleichmäſsige Ausbildung hat. Es zeigte sich dieſs bei Anwendung von Scheiben, welche mittelst Gummi aus krystallinischem Pulver von schwefels. Baryt, schwefels. und kohlens. Kalk, von phosphors. Bleioxyd oder phosphors. Kalkerde, sowie aus gepulvertem Glase gebildet und nach Einer Richtung vorzugsweise comprimirt waren.

Kreisrunde Scheiben aus Krystallen, welche nicht dem regulären Systeme angehören, zeigten entschiedene Richtkraft. Bei sehr schlecht leitenden Körpern, wie beim Topase, dem Bergkrystall, Turmalin und Arragonit, wurden die Richtungserscheinungen indessen durch die dauernden Ladungen, welche die den Polen zunächst liegenden Theile der Platten annahmen, gehindert und verdeckt. Aus den Versuchen mit Braunstein, Eisenoxyd, Antimon, Wismuth, welche die Electricität gut leiten, und mit Salpeter, Gyps, Schwerspath und Kalkspath, welche weniger gut leiten, ergaben sich die folgenden Resultate: 1) Krystalle — Leiter wie Nichtleiter — werden unter dem Einflusse electrischer Pole auf eine eigenthümliche, von ihrer äuſseren Form unabhängige Weise gerichtet. 2) Dasselbe ist der Fall bei Körpern, deren materielle Theile durch Druck künstlich einen ungleichen Abstand von einander erhalten haben, und zwar ist bei ihnen stets diejenige Richtung, in welcher die Theilchen am Nächsten bei einander sind, von den Polen abgewendet. 3) Die Richtung in den Krystallen, welche bei ihrer Drehung zwischen den electrischen Polen einen Winkel von 90° mit der Verbindungslinie der Pole bildet, ist zwischen magnetischen Polen axial gestellt, wenn die Krystalle magnetisch, äquatorial, wenn die Krystalle diamagnetisch sind; dasselbe gilt von künstlich comprimirten Substanzen.

Electricität. Electrische Abstofsung.

Charault (1) will beobachtet haben, dafs, wenn eine Flüssigkeit, worin ein Aräometer schwimmt, electrisirt werde, man letzteres sogleich sich erheben sehe, dafs es aber nach dem Fortnehmen der Electricität auf den früheren Punkt zurückfalle. Dieses Steigen sei um so beträchtlicher, je stärker die Ladung werde.

Electrometrie.

E. Schöbl (2) in Prag gründet eine electroscopische Vorrichtung auf die explodirende Eigenschaft des Knallsilbers. Ein Glasstab trägt eine kleine metallene Kugel, auf welche eine dünne Schicht Knallsilber aufgetragen ist. Letzteres explodirt bei genügender Annäherung der Kugel an einen electrischen Körper. (Doch wohl nur durch Ueberspringen eines Funkens, also durch eine theilweise Entladung.)

Mit Beihülfe dieser Geräthschaft, auf deren vollständige Isolirung die nöthige Sorgfalt keineswegs verwendet worden zu sein scheint, hat Schöbl Electricität von der Innenfläche hohler Kugeln abgeleitet, und schliefst hieraus, dafs sich freie Electricität auch im Innern der Körper ausbreiten und aufhalten könne. Bei Wiederholung seiner Versuche unter der Vorsorge besserer Isolirung der Electroscope, wozu Glas, selbst gefirnifst, nicht ausreichend ist, dürfte er jedoch von der von ihm aufgestellten Hypothese zurückkommen.

Das Bohnenberger'sche Electrometer mit der von Fechner angegebenen Einrichtung (3) besitzt zwar eine sehr grofse Empfindlichkeit, leidet aber dabei an einer wesentlichen Unvollkommenheit, die es als Mefsinstrument unbrauchbar macht. Das Goldblättchen, welches zwischen zweien mit den Polen einer trockenen Säule verbundenen Messingscheiben hängt, hat nämlich keine feste Gleichgewichtslage, weil die electrische Ladung der beiden Messingscheiben in Folge der unvollkommenen Leitfähigkeit der Säule auf die Dauer nicht in gleicher Stärke erhalten wer-

(1) Compt. rend. XXXII, 557; Pogg. Ann. LXXXIII, 288; Ann. ch. phys. [3] XXXII, 216; J. Phys. Ausl. II, 363. — (2) Pogg. Ann. LXXXIV, 267. — (3) Pogg. Ann. XLI, 230.

Electrometrie.

den kann. Es ist zwar leicht, dieses Gleichgewicht auf eine kurze Zeit herzustellen, indem man die Pole einen Augenblick in leitende Verbindung setzt. Man kann zu diesem Zweck an den Poldrähten Ansätze anbringen, die um Gelenke beweglich sind, und von welchen der eine mittelst einer nach der Aufsenseite des Säulenkastens führenden isolirten Handhabe bewegt und gegen den andern gedrückt werden kann. Allein dieses Auskunftsmittel, wenn es auch bei electroscopischen Untersuchungen gute Dienste leistet, fördert doch nicht den Gebrauch des Instruments als Mefsapparat.

Hankel (1) versichert nun, diesem Uebelstande dadurch abgeholfen zu haben, dafs er die trockne Säule mit einer hydroelectrischen Kette, mit einem in sehr kleinem Mafsstabe ausgeführten Trogapparate, vertauschte. Weil die Spannung an den Polen sich nicht änderte, so blieb jetzt das Goldblättchen in seiner Lage ruhig, selbst als die Polplatten von beiden Seiten her gleichzeitig demselben bis auf weniger als eine halbe Linie genähert wurden. Die Empfindlichkeit liefs sich dadurch in dem Grade erhöhen, dafs selbst die schwache Spannung, welche bei der Berührung eines Stückes Zink mit einem Stück Kupfer hervorgerufen wird, unmittelbar nachgewiesen werden konnte.

Mittelst des Fechner'schen Instrumentes läfst sich dieser Gegensatz allerdings nur nach der Trennung der beiden aufeinander gelegten verschiedenartigen Platten in ganz unzweideutiger Weise erkennen.

Um mit dem so veränderten Electrometer, bezüglich dessen näherer Einrichtung wir auf die Abhandlung verweisen müssen, zu messen, benutzt Hankel nur geringe Ausschläge, welche mit einem zusammengesetzten Mikroscope, das im Brennpunkte seines Oculars ein Glasmikrometer trägt, beobachtet werden.

(1) Berichte d. Gesellsch. d. Wissensch. zu Leipzig, 1850, Heft II, 71; Pogg. Ann. LXXXIV, 28.

Luftelectricität.

Quetelet (1) hat Tabellen über die mittlere monatliche Anhäufung der Luftelectricität, sowie über die Extreme in den einzelnen Monaten, während der Jahre 1849, 1850 und Anfang 1851, mitgetheilt. Sie bestätigen allgemein die aus seinen früheren fünfjährigen Beobachtungen (2) gezogenen Schlüsse.

Das Mefsinstrument, welches Quetelet gebraucht, ist Peltier's atmosphärisches Electrometer, dessen aus dem Glasgehäuse isolirt hervortretender Stab in eine Metallkugel endigt, auf welche die Luftelectricität durch Influenz einwirkt. Die Gegenwart und Intensität der Electricität werden durch den gröfseren oder geringeren Ablenkungswinkel angezeigt, welchen eine kleine horizontal schwingende Messingnadel beschreibt, deren Richtungskraft im natürlichem Zustande durch eine sehr kleine damit verbundene Magnetnadel bestimmt ist. Ein Messingstreifen von gröfserem Umfange als die bewegliche Nadel ist ganz nahe an derselben, in derselben Horizontalebene, oder unmittelbar darunter, befestigt, so dafs im natürlichen Zustande und bei richtiger Stellung des Instrumentes Nadel und Streif gleichlaufend, dicht nebeneinander liegen. Der Messingstreifen ist mit dem nach aufsen führenden Stab metallisch verbunden, von allen übrigen Theilen des Apparats aber auf's Sorgfältigste isolirt.

Aus einer Vergleichung der monatlichen Mittelwerthe des Barometerstandes und der Spannung der Luftelectricität zu Brüssel findet Quetelet (3), dafs das Barometer sich gewöhnlich um so höher hält, je reichlicher die Luft mit positiver Electricität beladen ist. Die seltenen Fälle negativ electrischer Spannung in der Luft fielen fast immer mit sehr niedrigen Barometerständen zusammen.

(1) Phil. Mag. [4] I, 329; J. Phys. Ausl. III, 117; Arch. ph. nat. XVI, 307; Instit. 1851, 261. — (2) Jahresber. f. 1849, 193. — (3) Instit. 1851, 245; Arch. ph. nat. XVI, 310; J. Phys. Ausl. I, 427.

Merkwürdige Blitzschläge beschrieben Casaseca (1) und Rice (2).

Electrische Staubfiguren.

J. A. Broun (3) hat einigemal die Bemerkung gemacht, dafs der auf Glasplatten sich absetzende Staub Figuren bildete, die, obschon von anscheinend sehr zufälliger Structur, doch seine Aufmerksamkeit in Anspruch nahmen. Er nennt sie electrische Staubfiguren, weil er glaubt, dafs sie den verschiedenen electrischen Zuständen der in der Luft schwebenden Staubtheile ihre Entstehung verdanken.

Electrischer Funke.

Marx (4) erzählt, wenn man zwischen den gläsernen Stöpsel einer Flasche mit weitem Hals und die Glaswand etwas Wasser bringe, und dann den Stöpsel rasch herumdrehe, so bemerke man im Dunkeln ein phosphorisches Licht und oft auch ein blitzähnliches Aufleuchten.

Page (5) glaubt gefunden zu haben, dafs der auf eine ebene Kupferplatte sich entladende Unterbrechungsfunke eines kräftigen, durch die Inductionswirkung einer electromagnetischen Spirale verstärkten Stroms eine Richtung annimmt, die von der Stellung des Drahtgewindes zu der Kupferplatte abhängig ist. Die Versuche, welche er als Belege für die Richtigkeit dieser Ansicht mittheilt, erscheinen jedoch wenig überzeugend.

Nach Masson (6) entsteht der electrische Funke durch einen in der wägbaren Materie und durch die wägbare Materie fortgepflanzten Strom, welcher dieselbe auf die nämliche Weise und nach den nämlichen Gesetzen erhitzt, nach denen ein Volta'scher Strom in einem Metalldraht Wärme und Licht erzeugt. Masson ist zu dieser Vorstellung durch seine sehr ausgedehnten Studien über electrische Photometrie (7) geleitet worden. Dieselbe Vorstellung ist aber auch schon früher wiederholt von andern Physikern ausgesprochen worden.

(1) Compt. rend. XXXIII, 209. — (2) Sill. Am. J. [2] XII, 289; Instit. 1852, 104. — (3) Phil. Mag. [4] I, 43. — (4) Pogg. Ann. LXXXIII, 600. — (5) Sill. Am. J. [2] XI, 191. — (6) Ann. ch. phys. [3] XXXI, 320; J. Phys. Ausl. II, 94. — (7) Vgl. diesen Jahresber. S. 15

Eben dieser Ansicht hat sich auch Matteucci (1) mit Beziehung auf den Lichtbogen der galvanischen Säule angeschlossen.

Der leere Raum ein Nichtleiter.

Durch eine sehr gründliche Discussion der bekannten Versuche Davy's über das electrische Licht im leeren Raume, Versuche, welche Masson (2) wiederholt und erweitert hat, gelangt letzterer zu folgenden, durch ihre innere Wahrscheinlichkeit sich empfehlenden Sätzen, die, wenn auch früher schon ausgesprochen, doch von Niemand bis jetzt mit gleicher Bestimmtheit dargethan waren.

Zur Entstehung eines electrischen Stroms ist wägbare Materie unerläfslich.

Durch einen absolut leeren Raum kann sich folglich die Electricität nicht fortpflanzen.

Unter der Bedingung starker Spannung und sehr geringen Abstandes der Pole kann jedoch der im leeren Raume fehlende Träger des electrischen Fluidums durch die wechselseitige Abstofsung der Theilchen an der Oberfläche der Körper, und in Folge davon durch Lofsreifsen wägbarer Materie und ein Fortschleudern derselben ersetzt werden.

De la Rive (3) hebt hervor, dafs der Gedanke einer Unzertrennlichkeit des electrischen Fluidums von wägbarer Materie, so wie die oben erwähnte Entstehungsweise des Funkens, an verschiedenen Orten auch schon von ihm ausgesprochen worden sei.

Electricität der Flamme.

Die Electricität der Flamme ist im verflossenen Jahre von Buff (4) studirt worden. Aus seinen Untersuchungen ergeben sich die folgenden Erfahrungssätze :

Gasförmige Körper, wenn sie durch hinlänglich starke Erhitzung leitend geworden sind, besitzen die Fähigkeit, andere sie berührende Leiter, sowohl feste wie gasförmige Körper, electrisch zu erregen.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXII, 350; J. Phys. Ausl. III, 50; Arch. ph. nat. XVII, 205. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXI, 309; J. Phys. Ausl. II, 82. — (3) Arch. ph. nat. XVI, 227. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXX, 1; Arch. ph. nat. XVIII, 265; Instit. 1852, 151; Phil. Mag. [4] III, 145.

Electricität der Flamme.

Wird eine thermoelectrische Kette gebildet, aus Luft mit Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff, Weingeistdampf, Kohle oder endlich einem Metalle, sei es verbrennbar oder nicht, so entsteht ein electrischer Strom, der sich in der Richtung von der heifseren Berührungsstelle durch die Luft zur weniger heifsen bewegt.

Eine der Flamme eigenthümliche electrische Beschaffenheit, eine Flammenelectricität giebt es nicht. Die Electricitätsentwicklungen, welche man bei Verbrennungsprocessen und namentlich in der Flamme wahrgenommen hat, beruhen auf thermoelectrischen Erregungen und stehen mit dem chemischen Vorgange der Verbrennung in keiner unmittelbaren Beziehung.

Die Verbrennungsproducte stehen daher keineswegs, in dem Sinne wie früher Pouillet (1) angenommen hatte, in einem electrischen Gegensatze zum Brennstoffe, und wenn sich von einem brennenden Körper mit den aufsteigenden Gasen zugleich positive Electricität erhebt, so geschieht es doch nur in dem Mafse, als Brennstoff und Luft noch aufserhalb des Herdes der Verbrennung, oder vielmehr aufserhalb der heifsesten Berührungsstellen, in irgend leitende Verbindung treten, also die Bedingungen zur Bildung einer thermoelectrischen Kette erhalten können.

Galvanische Kette.

Dresser empfiehlt die Anwendung der in den Gasretorten abgesetzten Kohle als negatives Element der constanten Kohlenkette (2).

Galvanometrie.

In Betracht der Wahrscheinlichkeit, dafs der Leitungswiderstand der Metalle, selbst bei chemischer Reinheit, Verschiedenheiten darbietet, die durch den Unterschied ihrer Abmessungen allein nicht erklärlich sind, macht Jacobi (3) den Vorschlag, die Leitungswiderstände allgemein auf eine willkürlich angenommene Einheit, nämlich

(1) Pogg. Ann. XI, 417. — (2) Instit. 1850, 406; J. Phys. Ausl. I, 148. — (3) Compt. rend. XXXIII, 277; Instit. 1851, 289. Auch in den Abhandlungen der mathem. phys. Classe der Gesellsch. der Wissensch. zu Leipzig I, 199.

Galvanometrie.

auf einen bestimmt gewählten Kupferdraht zu beziehen, den man nach und nach durch die Hände aller Physiker gehen liefse. Er selbst hat zu diesem Zwecke einen Kupferdraht von 7,619975 Meter Länge und 0,000667 Meter Durchmesser bei 22,4932 Grm. Gewicht den Academien zu Berlin und Paris zugesendet. Auf W. Weber's Veranlassung hat der Mechanikus Leyser in Leipzig Copieen dieses Etalons gemacht, welche im dortigen physikalischen Cabinet auf's Sorgfältigste verglichen worden sind, und mit dem Original alle bis auf die dritte Decimale übereinstimmen. — Ohne den Nutzen zu verkennen, welchen die Einführung eines bestimmten, allgemein geltenden, wenn auch willkürlichen Mafses der Art für die Wissenschaft haben würde, glaubt doch Referent behaupten zu können, dafs die obige, von Jacobi gemachte Voraussetzung jedenfalls den chemisch reinen, ausgeglühten Silberdraht nicht trifft, dafs vielmehr der Leitungswiderstand desselben für eine gegebene Temperatur vollkommen unveränderlich ist, und dafs man daher mit Sicherheit immer wieder und an allen Orten darauf zurückkommen kann.

W. Weber (1) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs, wenn Mafse für die electromotorische Kraft und für die Stromintensität gegeben sind, man eines besonderen Grundmafses für den galvanischen Leitungswiderstand nicht unbedingt bedarf. Man kann dann nämlich denjenigen Widerstand als Mafseinheit nehmen, welchen ein geschlossener Leiter besitzt, in dem die Mafseinheit der electromotorischen Kraft die Mafseinheit der Stromintensität hervorbringt.

Aber auch für die Messung der electromotorischen Kraft und der Stromintensität braucht man keine eigenen Grundmafse aufzustellen; sie können auf absolutes Mafs zurückgeführt werden, sobald die magnetischen Mafse für Stabmagnetismus und Erdmagnetismus, so wie ferner Raummafs und Zeitmafs gegeben sind.

(1) Pogg. Ann. LXXXII, 337; Abhandlungen der phys. math. Classe der Gesellsch. d. Wissensch. zu Leipzig, I, 215.

Galvanometrie.

Unter der absoluten Maſseinheit der electromotorischen Kraft kann diejenige electromotorische Kraft verstanden werden, welche die Maſseinheit des Erdmagnetismus auf einen geschlossenen Leiter ausübt, wenn derselbe so gedreht wird, daſs die von seiner Projection auf eine gegen die Richtung des Erdmagnetismus senkrechte Ebene begrenzte Fläche während des Zeitmaſses um das Flächenmaſs zunimmt oder abnimmt. — Unter der absoluten Maſseinheit der Stromintensität kann die Intensität desjenigen Stromes verstanden werden, welcher, wenn er eine Ebene von der Gröſse des Flächenmaſses umläuft, die nämlichen Wirkungen nach den electromagnetischen Gesetzen in die Ferne ausübt, wie ein Magnetstab, der die Maſseinheit des Stabmagnetismus enthält.

Die absoluten Maſse des Stabmagnetismus und Erdmagnetismus lassen sich bekanntlich auf die Grundmaſse des Raumes, der Zeit und der Masse zurückführen. Diese drei Grundmaſse genügen somit auch als Grundlagen für die Messungen galvanischer Leitungswiderstände.

Von dieser Idee ausgehend, hat W. Weber ausführlich erläutert, wie mit Hülfe magnetischer Messungen der Leitungswiderstand eines Drahtes nach absolutem Maſse bestimmt werden kann, wenn in einem ringförmig gewundenen Theile desselben, entweder durch die inducirende Einwirkung des Erdmagnetismus oder eines kleinen Stabmagnets, electrische Ströme entwickelt werden.

Nach beiden Methoden untersuchte er dann den Leitungswiderstand eines sehr langen und dicken Kupferdrahtes von 169 Kilogr. Gewicht. Beide führten fast genau zu demselben Ausdrucke.

Aus einer Vergleichung des Widerstandes eben dieses Drahtes mit dem des vorerwähnten Jacobi'schen Etalons ergab sich, daſs Widerstände, welche auf diesen letzteren bezogen sind, um sie auf absolutes Maaſs zurückzuführen, mit der Zahl 5980×10^{6} multiplicirt werden müssen.

Galvanometrie.

H. Singer in Brescia (1) hat den Vorschlag gemacht, die electromotorische Kraft galvanischer Ketten durch reducirte Drahtlängen auszudrücken. Sein Verfahren gründet sich auf folgende Betrachtung.

Angenommen, mittelst einer galvanischen Kette sei bei Einschaltung der Tangentenbussole gefunden worden $\operatorname{tng} \alpha = \frac{K}{R}$, also $R = \frac{K}{\operatorname{tng} \alpha}$. Es werde nun eine Drahtlänge zugesetzt, deren reducirter Widerstand, in demselben Maſse wie R ausgedrückt, K betrage, so muſs sich ergeben:

$$\operatorname{tng} \alpha' = \frac{K}{R + K} = \frac{K \operatorname{tng} \alpha}{K + K \operatorname{tng} \alpha} = \frac{\operatorname{tng} \alpha}{1 + \operatorname{tng} \alpha}.$$

Der Werth tng α' läſst sich, wie man sieht, sobald tng α bekannt ist, durch Rechnung finden. Es erübrigt dann nur, mittelst des Stromregulators so viele Windungen in die Kette zu bringen, daſs sich die Nadel auf das berechnete α' stellt, um den Werth von K ausgedrückt in Drahtlänge zu erhalten.

Jacobi (2) hat einige Versuche über die electrische Zersetzung einer Kupfervitriollösung angestellt, aus welchen hervorging, daſs der Zersetzungseffect bei zunehmender Concentration der Lösung ebenfalls zunahm, ungeachtet die Stärke des Stromes scheinbar unverändert geblieben war. Die Electrolyse der Kupferlösung scheint demnach eben so wenig wie die der verdünnten Schwefelsäure ein geeignetes Hülfsmittel zur genauen Messung galvanischer Ströme zu bieten.

Despretz (3) hat die durch die Bunsen'sche und die Daniell'sche constante Kette bewirkte Wasserzersetzung mit dem Zinkverbrauch in jedem Elemente verglichen. Eine gute Isolirung der Säule und amalgamirte Zinkplatten vorausgesetzt, fand er eine ziemlich befriedigende Uebereinstimmung im Sinne des electrolytischen Gesetzes. Das ohne

(1) Wien. Acad. Ber. VII, 411 (October 1851). — (2) Petersb. Acad. Bull. IX, 388; Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 480. — (3) Compt. rend. XXXIII, 185; J. Phys. Anal. III, 210.

Zuthun des galvanischen Stromes aufgelöste Zink betrug bei seinen Versuchen weniger als $\frac{1}{180}$.

Galvanometrie.

J. B. Cooke (1) hat sich mit galvanisch-electrischen Messungen beschäftigt, deren Resultate vielleicht noch belehrender für ihn gewesen sein würden, wenn er dieselben nicht ausschliefslich nur aus dem Gesichtspunkte der chemisch-electrischen Theorie aufgefafst hätte. Der mit dem gegenwärtigen Standpuncte der Electricitätslehre vertraute Leser findet nichts Neues in dieser Abhandlung.

Electroscopische Mafsbestimmungen.

Kohlrausch (2) hat eine sinnreiche Methode in Anwendung gebracht, die Stellung der Metalle in der Spannungsreihe numerisch zu bestimmen. Wenn man aus den verschiedenen Metallen Condensatoren von genau gleichen Dimensionen und genau gleicher verdichtender Kraft herstellen könnte, so würden die Ladungen, welche durch Verbindung der Platten mittelst eines in die Spannungsreihe gehörigen Körpers, z. B. eines Metalldrahtes, entständen, den electrischen Differenzen der angewendeten Metalle proportional sein, und ein hinreichend genaues Electrometer würde dann diese Differenzen zu vergleichen vermögen. Wirklich ist dieses Verfahren schon öfters versucht worden. Es gab jedoch bisher keine brauchbaren Resultate, weil nicht mit Sicherheit darauf zu rechnen war, dafs zwei Condensatoren, aus verschiedenen Metallen verfertigt, so ähnlich sie sonst auch in ihrer Einrichtung sein mögen, genau gleiche condensirende Kraft besitzen. Diesem Uebelstande hat nun Kohlrausch dadurch abzuhelfen gesucht, dafs er die Wirkungen verschiedener Condensatoren durch ein für alle gemeinschaftliches und unveränderliches Grundmafs vergleichbar machte.

Er benutzte als solches ein einfaches Daniell'sches Paar, das mit Zinkvitriol und Kupfervitriol geladen wurde, und verfuhr nun in folgender Weise. Um z. B. die Wir-

(1) Phil. Mag. [4] II, 85; J. Phys. Ausl. III, 98; Arch. ph. nat. XVIII, 322. — (2) Pogg. Ann. LXXXII, 1; Phil. Mag. [4] III, 321.

Electroscopische Maßbestimmungen

kungen der drei Metalle, Platin, Kupfer und Zink, je zu zwei combinirt kennen zu lernen, wurden ein Zink-Kupfer- und ein Zink-Platin-Condensator neben einander gestellt, jeder zuerst unmittelbar durch einen Metalldraht, dann durch das Daniell'sche Paar, und zwar zweimal, je in entgegengesetztem Sinne geschlossen. So entstanden für jeden Condensator drei Ladungen, deren Werth mit Hülfe des bekannten, von Kohlrausch verbesserten Dellmann'schen Electrometers bestimmt wurde. Für den Zink-Platin-Condensator ergaben sich z. B. die folgenden Zahlen :

Erste Schliefsung : $ZnPt = 4{,}46$
Zweite Schliefsung : $- Zn(SZnO_4) + (SCuO_4)Cu + CuPt = - 2{,}97$
Dritte Schliefsung : $ZnCu - Cu(SCuO_4) + (SZnO_4)Zn + ZnPt = 12.$

Die erste Schliefsung liefert unmittelbar die electromotorische Kraft des Zinks zu Platin; die zweite giebt die algebraische Summe der Erregungen des Zinks zu Zinkvitriol, des Kupfervitriols zu Kupfer, des Kupfers zu Platin; die dritte endlich die Summe der Erregungen des Zinks zu Kupfer, des Kupfers zu Kupfervitriol, des Zinkvitriols zu Zink, des Zinks zu Platin.

Aus dem Unterschiede der dritten und zweiten Schliefsung dividirt durch 2 erhält man, wie leicht zu sehen, die Kraft eines Daniell'schen Paares, ausgedrückt durch die Zahl 7,48. Die Summe der dritten und zweiten Schliefsung durch 2 dividirt gibt 4,51 als Zahlenwerth der electromotorischen Kraft des Zinks zu Platin.

Auf ganz ähnlichem Wege wurde für den Zink-Kupfer-Condensator gefunden : Kraft des Daniell'schen Paares = 7,07; die Differenz von Zink zu Kupfer = 3,99. Nun ist 7,07 : 3,99 = 7,48 : (x = 4,22), d. h. die Differenz von Zink zu Kupfer bezogen auf die verdichtende Kraft des ersten Condensators beträgt 4,22. Auf dieselbe Art wurde nun auch die electrische Differenz anderer Metalle gemessen.

Gegen die Richtigkeit der gewonnenen Resultate hat indessen Kohlrausch selbst ein Bedenken erhoben, welches

im Wesentlichen darin begründet ist, dafs die geringste Verunreinigung an der Oberfläche der einander zugekehrten Condensatorplatten die Gröfse der electrischen Ladung verändert. Ist z. B. Kupfer, Blei oder Zinn, als Condensatorplatte benutzt, mit dem feinsten Anflug von Oxyd bedeckt, so nähert es sich hinsichtlich seines Verhaltens dem negativen Ende der Spannungsreihe. Diese Thatsache, mit dem Gesetze der Spannungsreihe aufs vollkommenste übereinstimmend und darum vorherzusehen, läfst erwarten, dafs der von einer Metallplatte angezogene Sauerstoff der Luft, je nach dem Grade der Verdichtung, welche er annimmt, auch ohne eine eigentliche Oxydschicht gebildet zu haben einen gewissen, wechselnden Einflufs geltend machen mufs. An diesem Umstande mag es wohl hauptsächlich liegen, dafs Kohlrausch zwischen Zink und Kupfer fast dieselbe electrische Differenz findet, wie zwischen Zink und Platin, Zink und Silber, Zink und Gold. Andere Gründe (1), durch welche er die geringe electrische Verschiedenheit dieser Körper zu erklären sucht, sind sehr wenig überzeugend.

Electroscopische Mafsbestimmungen.

Becquerel'sche Kette.

Von Matteucci (2) und von Martens (3) sind Abhandlungen über die Theorie der aus einem Metalle und zwei Flüssigkeiten gebildeten Kette erschienen, welche deutschen Lesern nicht das geringste Interesse bieten können, indem man die darin berührten Fragen bereits in deutschen Lehrbüchern, und zwar gründlicher und vollständiger behandelt findet.

Leitungsvermögen für Electricität.

Die electrische Leitfähigkeit zusammengesetzter Flüssigkeiten beruht, wie man weifs, auf ihrer Zersetzbarkeit. Sie unterscheidet sich zugleich von der Leitfähigkeit der Metalle in sehr charakteristischer Weise dadurch, dafs sie bei erhöhter Temperatur zunimmt, während dagegen das Vermögen der Metalle durch Erwärmung sich vermindert.

(1) Pogg. Ann. LXXXII, 407. — (2) Compt. rend. XXXII, 145; XXXIII, 663; Instit. 1851, 41. 401; J. Phys. Ausl. I, 424; ausführlich Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 281. — (3) Instit. 1851, 333.

Leitungsvermögen für Electricität.

Nun hat Faraday (1) schon vor längerer Zeit im Schwefelsilber einen Körper entdeckt, der anscheinend wie die Metalle, d. h. ohne zersetzt zu werden, leitete, dessen Leitungsvermögen aber gleichwohl wie das eines Electrolyten mit der Temperatur zunahm. Hittorf (2) hat gefunden, dafs das Halb-Schwefelkupfer sich auf ganz gleiche Weise verhält. Zugleich hat er aber auch durch eine Reihe gut ausgewählter Versuche in sehr überzeugender Weise dargethan, dafs beide Schwefelverbindungen, wenn sie von chemisch reiner Beschaffenheit sind und besonders kein im regulinischen Zustande ausgeschiedenes Metall enthalten, in demselben Verhältnisse, in welchem sie leiten, auch zersetzt werden. Einfach-Schwefelkupfer leitet ebenfalls die Electricität, aber ohne zersetzt zu werden. Auch nimmt sein Vermögen bei erhöhter Temperatur nicht zu.

Page (3) hat die folgende sonderbare, wenn auch ohne Schwierigkeit erklärbare Beobachtung gemacht. Man streue auf der ebenen Bodenfläche einer Untertasse eine Anzahl kleiner Kügelchen von Quecksilber aus, giefse verdünnte Schwefelsäure darüber und tauche in diese zwei Platindrähte, die als Pole einer electrischen Säule dienen. Die Quecksilbertropfen, welche vor dem Durchgange der Electricität ihre gewöhnliche sphärische Gestalt hatten, ziehen sich im Augenblicke des Eintritts des Stroms in die Länge und richten sich gegen den negativen Pol der Batterie. Dabei erscheint ihre diesem Pole zugewendete Seite glänzend, während die abgewendete oder dem positiven Pole zugekehrte Seite in Folge der daran sich entwickelnden Wasserstoffbläschen ein mattes Ansehen gewinnt.

Leitvermögen der Erde.

Matteucci hat seine schon früher (4) erwähnten Untersuchungen über den Leitungswiderstand der Erde nun vollständig bekannt gemacht (5). Als wesentlich neu finden

(1) Pogg. Ann. XXXI, 241. — (2) Pogg. Ann. LXXXIV, 1; Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 124. — (3) Sill. Am. J. [2] XI, 192. — (4) Jahresber. f. 1850, 243. — (5) Ann. ch. phys. [3] XXXII, 221; J. Phys. Ausl. II, 416; im Ausz. Compt. rend. XXXII, 511; Instit. 1851, 115.

Leitvermögen der Erde.

wir daraus zu dem bereits früher Bemerkten nur nachzutragen, dafs nach seinen sehr zahlreichen Messungen, die sich auf Wegelängen bis zu 77 Tausend Meter erstrecken, der mit dem Abstande Anfangs in abnehmendem Verhältnisse wachsende Widerstand nach und nach einen gröfsten Werth erreicht, welcher sich einige Zeit beständig erhält und bei noch gröfseren Entfernungen endlich sogar wieder merklich sich vermindert. Seitenableitungen sollen, wie versichert wird, hierbei nicht im Spiele gewesen sein. Die Versuche sind theils im Meere, theils unmittelbar an der Küste, theils in nicht sehr grofser Entfernung von derselben angestellt worden. Jeder, der sich mit derartigen Versuchen beschäftigt hat, kennt den grofsen Einflufs der Feuchtigkeitsbeschaffenheit des Erdreichs auf die Gröfse des Leitungswiderstandes. Matteucci's Erfahrungen schliefsen daher keineswegs die Wahrscheinlichkeit aus, dafs in weniger gut leitendem Erdreich und entfernt von grofsen Wasserbehältern sich auch andere Widerstandsverhältnisse darbieten können, als diejenigen, welche er gefunden hat (1).

Bemerkenswerth zur Charakteristik der der Erde eigenthümlichen Leitungsfähigkeit ist die Beobachtung, dafs der Widerstand, wenn die Platten auf dem Gipfel eines Berges eingesenkt werden, sich gröfser zeigte, als unter übrigens ganz gleichen Umständen in der Ebene. Ja wenn die Platten jede auf der Höhe eines andern Hügels versenkt wurden, so war der durch die dazwischen liegende Erdmasse bewirkte Widerstand geringer, als wenn beide Platten in weit geringerem Abstande auf dem Gipfel eines Berges eingegraben worden waren.

Widerstands-Messungen.

C. L. Dresser (2) zieht aus einer Reihe von Widerstandsmessungen, die er mit Kupfer- und Eisendrähten ausgeführt hat, die Folgerung, dafs der Widerstand der Metalldrähte genau genommen weder im geraden Verhältnisse zu

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 211. — (2) Phil. Mag. [4] II, 198.

Widerstands-Messungen.

ihrer Länge, noch im umgekehrten zu ihrem Querschnitt stehe. Wenn man indessen die directen Ergebnisse seiner Versuche nach den Grundsätzen des Ohm'schen Gesetzes berechnet, so findet man, seiner Annahme gerade entgegen, eine ziemlich befriedigende Uebereinstimmung mit dem erwähnten Widerstandsgesetze der Metalldrähte. Dresser's Versuche sprechen demnach in sehr empfehlender Weise für die Güte und Brauchbarkeit des von ihm gewählten Mefsinstrumentes, des bisher noch wenig bekannten, von Ritchie (1) nach dem Principe der Drehwage construirten Glasfaden-Galvanometers.

A. F. Svanberg (2) hat nach dem Principe von Wheatstone's Differential-Widerstandsmesser (3) einen Apparat zur Bestimmung des Leitungswiderstandes electrischer Ströme eingerichtet, der sich durch eine aufserordentliche Empfindlichkeit für Wärmeveränderungen auszeichnet. Die nähere Einrichtung läfst sich ohne Beihülfe von Zeichnungen nicht verständlich machen.

Thermoelectricität.

Wenn schon die Spannungsunterschiede an den Polen der Thermokette nur äufserst wenig betragen, so sind sie doch vorhanden; auch ist es längst gelungen, dieselben mit Hülfe des Condensators und des Bohnenberger'schen Electroscops sichtbar zu machen. Neuerdings hat Kohlrausch (4) versucht, dieselben zu messen und so mit dem electrischen Unterschiede anderer Ketten zu vergleichen. Nach seinen Beobachtungen beträgt die electrische Kraft eines einfachen thermoelectrischen Paares aus Neusilber und Eisen, bei einem Temperaturunterschiede beider Löthstellen von 10 bis 15°, nur [illegible] von der Kraft einer Daniell'schen Kette. Als Mefsinstrument diente ihm sein bekanntes ausgezeichnetes Electrometer. Kohlrausch hat ferner durch directe Versuche bewiesen, dafs auch in der geschlossenen Thermokette, ganz so wie in der geschlosse-

(1) Phil. Trans. f. 1830, 218. — (2) Pogg. Ann. LXXXIV, 411. — (3) Pogg. Ann. LXII, 499. — (4) Pogg. Ann. LXXXII, 411.

nen Hydrokette, sich freie gespannte Electricität an allen Punkten der Oberfläche vorfindet. Wenn man die ganze electrische Differenz der Kette mit K, ihren reducirten Leitungswiderstand mit 1, den Widerstand eines beliebigen eingeschalteten Bogens mit λ bezeichnet, so ist der an den Enden dieses Bogens auftretende Spannungsunterschied, als Bruchtheil von K genommen : $u = K \frac{\lambda}{1 + \lambda}$. Die Richtigkeit dieses Satzes, welche für die Hydrokette längst erwiesen ist, hat nun Kohlrausch für die Thermokette auf experimentellem Wege dargethan.

Thermoelectricität.

Magnus (1) hat die Bedingungen aufgesucht, unter welchen thermoelectrische Ströme in einem einzigen Leiter entstehen können. Er fand zunächst, daſs hierbei zwei Fälle zu trennen sind. Man kann nämlich einen Strom mit einem einzigen Metalle erhalten : 1) indem man eine Stelle eines in sich geschlossenen Kreises dieses Metalls erwärmt; diesem Kreise kann übrigens der Multiplicatordraht eingeschlossen sein, wenn die erwärmte Stelle nur weit genug von den Enden dieses Drahtes entfernt steht und beide Enden während des Versuchs genau gleiche Temperatur beibehalten; 2) indem man zwei ungleich warme Stücke ein und desselben Metalls in Berührung bringt. Die Erfolge sind in beiden Fällen ganz verschieden, und es ist daher einleuchtend, daſs bei Anwendung eines Leiters, welcher aus zwei Stücken desselben Metalls besteht, die sich nur in einzelnen Punkten berühren und bei denen nicht gerade die Berührungsstelle erwärmt wird, leicht ein gemischtes Resultat erhalten werden kann.

Bei vollkommener Gleichartigkeit des Stoffs und gleicher Härte entsteht in dem geschlossenen Kreise kein Strom, selbst dann nicht, wenn die erwärmte Stelle des Drahtes den Uebergang einer dünneren zu einer dickeren Abthei-

(1) Pogg. Ann. LXXXIII, 469; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1851, 179; Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 105; Arch. ph. nat. XVIII, 285; Instit. 1851, 372.

Thermoelectricität. lung bildet. Entstehung und Richtung des Stroms sind vielmehr nur durch Verschiedenheiten in der Dichtigkeit und Härte an verschiedenen Stellen des, chemisch genommen, ganz gleichartigen Leiters bedingt. Wird ein durch Ziehen gehärteter Draht an irgend einer Stelle durch Erhitzen wieder weich gemacht, und dann an dem einen Uebergangspunkte vom harten zum weichen Theile mäſsig erwärmt, so entsteht ein Strom, dessen Richtung übrigens von der Natur des Drahtes abhängt. Z. B. bei Messing und Silber geht der Strom vom weichen Theile durch die erwärmte Stelle zum harten; beim Neusilber und Zink nimmt er die entgegengesetzte Richtung. — Unter verschiedenen Drähten, welche Magnus auf ihr thermoelectrisches Verhalten prüfte, zeigte sich der Einfluſs ungleicher Härte am auffallendsten beim Messing und dann beim Silber und Stahl; dagegen im geringsten Grade beim Platin, Gold und Blei.

Er bildete eine Thermosäule aus einem einzigen Metalle, indem er mehrere Stellen eines harten Messingdrahtes, alle von gleicher Länge und in gleichen Abständen von einander, durch Glühen weich machte, und dann den Draht so um ein Brett wickelte, daſs die Uebergänge von hart zu weich an gegenüberstehenden Kanten des Brettes nebeneinander zu liegen kamen, und zwar der 1te, 3te, 5te u. s. w. Uebergang an der einen Kante, der 2te, 4te, 6te u. s. w. an der andern.

Die so ausgeführte Thermosäule, deren geglühte Stellen, gereinigt, sich von den anderen Abtheilungen äuſserlich gar nicht unterscheiden, besitzt eine ziemlich groſse Empfindlichkeit.

Was nun die zweite von den oben erwähnten Arten, einen Strom durch ein einziges Metall zu erhalten, betrifft, so bemerkt Magnus, daſs die Nadel stets abweicht, so wie ein kalter Draht einen gleichartigen warmen berührt, daſs jedoch dieser Thermostrom bei mehreren Metallen vom kalten zum warmen Theile, bei anderen entgegengesetzt

Thermoelectricität.

geht. Seine Stärke nimmt ab in dem Maſse, als allmälig die Temperatur der Metallstücke sich ausgleicht. Kommt ein harter mit einem weichen, übrigens gleichartigen Drahte in Berührung, so zeigt sich bei einigen Metallen die Intensität des vom Unterschiede der Härte abhängigen Stromes gleich von Anfang an am gröſsten; bei andern zeigt sich aber anfangs die entgegengesetzte Stromesrichtung. Sie ging dann, während eine Ausgleichung der Temperatur an der Berührungsstelle stattfand, in die andere Richtung über.

Wir haben schon über die Versuche Svanberg's (1) berichtet, durch welche dieser Gelehrte das thermoelectrische Verhalten des Wismuths und Antimons, je nachdem die aus der krystallinischen Masse dieser Metalle gebildeten Stäbe parallel mit der Hauptspaltungsfläche oder senkrecht gegen dieselben geschnitten sind, aufgeklärt hat. Aehnliche bestätigende Resultate sind seitdem von R. Franz (2) erhalten worden. Zugleich hat letzterer den Einfluſs untersucht, welchen bei beiden Metallen die Lage der Hauptspaltung auf ihre thermoelectrischen Beziehungen zu anderen Metallen äuſsert. Bei allen Metallen, welche er in dieser Hinsicht prüfte, zeigten sich Unterschiede und bei einigen ziemlich bedeutende, je nachdem in der Thermokette, welche sie mit Wismuth oder Antimon bildeten, die Hauptspaltungsrichtung senkrecht gegen die Stromlinie oder parallel mit derselben lief. Die Stärke der erhaltenen Ströme entsprach aber keineswegs den Stellungen, welche die Metalle in der sogenannten thermoelectrischen Spannungsreihe einnehmen. — Werden die untersuchten Metalle in der Ordnung zusammengestellt, daſs jedes vorhergehende mit dem folgenden den Strom nach gleicher Richtung sendet, so ergiebt sich nach ihm die folgende Reihe :

(1) Jahresber. f. 1850, 245. — (2) Pogg. Ann. LXXXIII, 374 (Arch. phys. nat. XVIII, 297); LXXXV, 388.

Thermoelectricität.

Wismuth, mit senkrecht gegen die Stromlinie liegender Hauptspaltung,
Wismuth, die Hauptspaltung gleichlaufend mit der Stromlinie,
Neusilber,
Messing,
Zinn,
Blei,
Kupfer,
Silber,
Zink,
Stahl,
Eisen,
Antimon, die Hauptspaltung senkrecht zur Stromlinie,
Antimon, die Hauptspaltung gleichlaufend mit der Stromlinie.

Die Stellung der Metalle in dieser Reihe erfuhr keine Veränderung, selbst als die Erwärmung der einen Berührungsstelle bis zu 300° über die bestehende Temperatur getrieben wurde; der Stromeffect nahm in allen Fällen mit der Temperatur zu, aber bei den verschiedenen Metallen bei weitem nicht gleichmäfsig. Bei einigen Metallen, deren hochliegende Schmelzpunkte es gestatteten, wurde die eine Verbindungstelle mit der Löthrohrflamme erhitzt, ohne dafs sich eine Spur einer Umkehrung des Stromes zeigte. Wenn man zuweilen bei erhöhter Temperatur Umkehrungen des Stromes beobachtet, wie diefs z. B. bei der Berührung des Eisens mit anderen Metallen vorkommen kann, so beruht diefs auf einer Oxydirung an der Berührungsstelle.

Rollmann (1) hat eine grofse Anzahl Metalllegirungen in Beziehung auf ihr thermoelectrisches Verhalten untersucht. Seine Beobachtungen bestätigen, was auch schon Seebeck (2) bemerkt hatte: dafs nämlich die Stellung, welche die Legirungen in der thermoelectrischen Reihe einnehmen, sehr häufig nicht zwischen die Metalle fällt, aus welchen sie gebildet sind. So findet er z. B., dafs Mischungen von 1 Theil Zinn mit 8 bis 32 Theilen Wismuth in thermoelectrischer Beziehung positiver sind als Antimon; dahingegen Gemische aus 1 Theil Antimon mit 8 bis 32 Theilen Wismuth noch jenseits des reinen Wismuths zu liegen kommen.

(1) Pogg. Ann. LXXXIII, 77; LXXXIV, 275. — (2) Pogg. Ann. VI, 148.

Induction.

Lallemand hat mit der von ihm construirten, schon früher (1) erwähnten electrodynamischen Drehwage eine grofse Anzahl Messungen ausgeführt (2). Zum Theil führen dieselben nur zu Bestätigungen schon bekannter Thatsachen und Gesetze und waren wohl hauptsächlich nur in der Abschit angestellt worden, die Brauchbarkeit des Apparates als Mefswerkzeug darzuthun. Lallemand ging dann zu Untersuchungen der Gesetze inducirter Ströme über, und suchte zunächst das Abhängigkeitsverhältnifs des inducirten vom Hauptstrome zu ermitteln. Aus seinen Messungen geht hervor, dafs, wenn der Hauptstrom von einer galvanischen Kette abstammt und wenn Veränderungen seiner Stärke nur durch Aenderungen des Leitungswiderstandes bewirkt werden, das Verhältnifs der Stärke des primären zur Stärke des secundären Stromes keineswegs ein beständiges ist, sondern dafs, alles Uebrige gleich gesetzt, die Inductionsströme bei zunehmender Stärke des inducirenden Stromes in einem um so geringeren Verhältnisse wachsen, je gröfser der Leitungswiderstand der inducirenden Drahtrolle, verglichen mit dem Gesammtwiderstande der Kette, in deren Kreis diese Rolle eingeschlossen ist. Drückt man durch J die Intensität des Hauptstromes, durch D diejenige des inducirten aus, und bedeutet K eine Constante, so ist nach Lallemand: $J = K \operatorname{tng} D$, d. h. der Bogen, dessen Tangente der Intensität des Hauptstromes proportional ist, verhält sich wie die Intensität des secundären Stromes.

Bleibt dagegen der Leitungswiderstand der primären Kette bei veränderter Stärke des Stromes unverändert, so ist der inducirte Strom dem inducirenden einfach proportional. Daher sind die Intensitäten zusammengehöriger inducirter Ströme höherer und niederer Ordnungen untereinander proportional.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 321; auch J. Phys. Ausl. III, 129. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXII, 432; J. Phys. Ausl. III, 139.

Induction. Lallemand hat auch Messungen angestellt zur Bestimmung des Einflusses der Dimensionen und des Stoffes der Leiter auf die Induction. Dieser Theil seiner Arbeit hat jedoch zu keinen klaren Resultaten geführt.

Helmholtz (1) hat eine Methode erläutert, die Dauer der durch Stromesschwankungen inducirten electrischen Ströme zu messen. Seine von Zeichnungen begleitete Abhandlung erlaubt keinen kürzeren Auszug. Dasselbe gilt von einer von J. H. Lane (2) gegebenen mathematischen Entwickelung der Gesetze der inducirenden Wirkung electrischer Ströme, welche durch gerade Leitungsdrähte fortschreiten, auf sich selbst.

Vor mehreren Jahren hatte W. Weber (3) die Vermuthung ausgesprochen, dafs der Gegensatz zwischen den Wirkungen, welche magnetische und diamagnetische Körper unter dem Einflusse eines Magneten erfahren, auch bei den durch diese Körper ausgeübten Inductionswirkungen hervortreten müsse. Einige vergleichende Versuche mit Wismuth und Eisen, die er anstellte, schienen diese Ansicht zu rechtfertigen. Später hat jedoch Faraday, gestützt auf eine gröfsere Anzahl Thatsachen, wahrscheinlich gemacht, dafs die von diamagnetischen Metallen ausgeübten Inductionswirkungen sich auf die gewöhnlichen Inductionserscheinungen zurückführen lassen (4).

Dieselbe Frage hat Verdet (5) wieder aufgenommen und sie zum Gegenstande einer experimentellen Untersuchung gemacht. Er bediente sich dazu eines von Page angegebenen Inductionsapparates. Derselbe besteht aus einem wagerecht liegenden Stahlmagnete in Hufeisenform, dessen beide Schenkel mit Drahtspiralen umgeben sind. Vor den Polflächen befindet sich eine in verticaler Ebene bewegliche schmale Ankerplatte, deren wagerechte Axe zugleich

(1) Pogg. Ann. LXXXIII, 505; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1851, 287; Instit. 1851, 414. — (2) Sill. Am. J. [2] XI, 17. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 262. — (4) Jahresber. f. 1850, 221. — (5) Ann. ch. phys. [3] XXXI, 187; J. Phys. Ausl. I, 364.

einen Commutator trägt. Die Ankerplatte, aus Eisen oder auch aus einem anderen Metalle verfertigt, ist, indem sie vor den Magnetpolen rotirt, deren inducirender Einwirkung ausgesetzt und wirkt selbst wieder inducirend auf die Drahtspiralen. So kommen in den letzteren Ströme zu Stande, welche zunächst zu dem Commutator und von diesem aus zu einem entfernter stehenden Galvanometer geleitet werden.

Den Commutator hatte Verdet so einrichten lassen, dafs durch dessen Vermittlung immer nur ein Theil jeder inducirten Stromwelle in Circulation gesetzt werden konnte, und zwar, je nach der Stellung des Commutators, z. B. nur der Anfang oder nur die Mitte oder nur das Ende der aufeinander folgenden gleichgerichteten Wellen. Dadurch wurde es möglich, die Inductionswirkungen bei jeder Lage der Platten und bei jeder Geschwindigkeit der Bewegung zu bestimmen.

Es ist klar, dafs während des Vorüberganges der rotirenden Platte vor den Polen des Magnets die in der ersteren inducirten Ströme auf den letzteren zurückwirken und folglich seine magnetische Kraft periodisch verändern mufsten. Um die Bedeutung der von diesem Einflusse abhängigen Induction in den Spiralen beurtheilen und beziehungsweise von dem der rotirenden Platte sondern zu können, hat Verdet bei einer grofsen Zahl seiner Versuche den Stahlmagnet mit einem Solenoïd von gleicher Gestalt vertauscht.

Aus seinen Versuchen ergab sich, dafs Platten von weichem Eisen bei weitem die stärksten Ströme in den Spiraldrähten erzeugten. Eine in der Nähe eines Magnets oder eines Solenoids rotirende Eisenplatte kann selbst als Magnet betrachtet werden, dessen Polarität und Intensität sich periodisch ändern. In der Eisenmasse müssen sich zwar zu gleicher Zeit Inductionsströme ähnlicher Art, wie in jedem anderen Leiter bilden. Ihr Einflufs auf die Spiralen ist jedoch sehr gering, im Vergleiche zu dem, welchen der entstehende und verschwindende Magnetismus der Eisen-

Induction. platte ausübt. Wenn die rotirende Platte aus einem nicht magnetischen Metalle, wie Silber, Kupfer, Zinn, Zink, Blei, Antimon oder Wismuth, verfertigt war, so traten immer Erscheinungen von solcher Art ein, dafs sie sich, bei gehöriger Berücksichtigung des Einflusses der Wirkungszeit, auf die bekannten Gesetze der gewöhnlichen Induction zurückführen liefsen. Wenn die verschiedenen Platten mit gleicher Geschwindigkeit gedreht wurden, so zeigte sich im Allgemeinen eine mit der Leitfähigkeit des Stoffes abnehmende Wirkung auf die Spiralen. Die Induction war also am gröfsten bei Anwendung einer Silberplatte, am kleinsten bei Anwendung einer Wismuthplatte. Im Uebrigen ergab sich bei genauerer Analyse der Resultate aus keinem der Versuche ein Grund, gewissen Metallen, insbesondere den hervorragend diamagnetischen Körpern Antimon und Wismuth, eine inducirende Kraft eigenthümlicher Natur zuzuschreiben; wenn schon allerdings eine unvollständige Erörterung der Erscheinungen der Ansicht einer diamagnetischen Induction günstig zu sein schien.

Untersuchungen von P. Riefs (1) über die electrischen Ströme höherer Ordnung werden im nächsten Jahresberichte ausführlichere Besprechung finden.

Magnet-electrische Maschine. Sinsteden (2) hat eine sehr wesentliche Verstärkung der magnet-electrischen Inductionsmaschine dadurch erzielt, dafs er dem hufeisenförmigen Magnete gegenüber 4 ganz gleiche Inductionsrollen rotiren läfst und die in denselben entwickelten Ströme mittelst eines Commutators von besonderer Einrichtung zu einem Gesammtstrome vereinigt; unter solchen Bedingungen jedoch, dafs Anfang, Dauer und Ende aller 4 Ströme gleichzeitig sind, und jede Rolle von dem Magnetpole, an welchem sie gerade vorübergeht, sich dann erst wieder entfernt, wenn ihr Eisenkern das Maximum der magnetischen Entwickelung, dessen er unter dem Ein-

(1) Pogg. Ann. LXXXIII, 309; Berl. Acad. Ber. 1851, 295; Phil. Mag. [4] III, 173; Arch. ph. nat. XIX, 136. — (2) Pogg. Ann. LXXXIV, 181.

flusse dieses Stahlmagnets fähig ist, erreicht hat. Die von ihm nach diesen Grundsätzen eingerichtete Maschine besitzt bei einfacher Construction eine ungewöhnlich grofse Kraft, denn sie leistet mehr als unsere stärksten bisher bekannt gewordenen und weit zusammengesetzteren Maschinen. Bezüglich des Näheren der Einrichtung müssen wir auf die in mehrfacher Hinsicht belehrende Abhandlung hinweisen.

Magnet-electrische Maschine.

Geschwindigkeit der Electricität.

B. A. Gould (1) hat eine sehr ausführliche, von Zeichnungen begleitete Beschreibung der sinnreichen Methode mitgetheilt, nach welcher Walker (2) die Geschwindigkeit des galvanischen Stromes in eisernen Telegraphendrähten zu bestimmen suchte. Dieser hatte dazu die Telegraphenleitung zwischen Washington und Cambridge, deren Länge 560 engl. Meilen beträgt, benutzt, und fand eine Geschwindigkeit von 16000 bis 19000 engl. Meilen in der Secunde. Neuere Versuche nach derselben Methode, bei welchen sich Gould betheiligte, sind auf der Telegraphenlinie von Washington nach Pittsburg, Cincinati, Louisville und St. Louis angestellt worden. Alle Drähte bestehen aus Eisen. Gould, nach sorgfältiger Erwägung und Berücksichtigung aller denkbarer Fehlerquellen, hält es nach den Resultaten dieser neueren sowie der früheren Versuche für sehr unwahrscheinlich, dafs die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in eisernen Drähten mehr als 20000 und weniger als 12000 engl. Meilen betragen könne. Als wahrscheinlichster Werth ergiebt sich ihm die Zahl 15890 engl. Meilen in der Secunde.

Die von Fizeau (3) angewendete Methode kann Gould nicht umhin als wenig zuverlässig zu betrachten. Andererseits glaubt Fizeau (4) in einer bis jetzt noch nicht veröffentlichten ausführlichen Analyse der in Amerika angewendeten Beobachtungsmethoden überzeugend dargethan zu haben, dafs die kleinen Zahlen, zu welchen Walker

(1) Sill. Am. J. [2] XI, 67. 153; Pogg. Ann. Ergzsbd. III, 374; J. Phys. Ausl. III, 1. — (2) Jahresber. f. 1850, 246. — (3) Jahresber. f. 1850, 247. — (4) Compt. rend. XXXII, 47; Instit. 1851, 20.

Geschwindigkeit der Electricität.

und Mitchel gekommen sind, theils in Mängeln ihres Verfahrens, theils in unrichtiger Auslegung der erhaltenen Beobachtungsresultate ihren Grund haben.

Auch Helmholtz (1) hebt hervor, dafs die von Walker angestellten Versuche vielleicht ganz illusorisch sein möchten, indem die Verzögerungen, welche die electrischen Ströme in den den Leitungen stets eingeschlossenen grofsen Spiralen, vermöge der Extracurrents im Augenblicke des Schliefsens und Oeffnens der Kette, erfahren, bei den Versuchen über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit nothwendig einen grofsen Einflufs äufsern müssen.

Beziehungen der Electricität zur Schwere.

Durchdrungen von der Ueberzeugung, dafs alle Kräfte der Natur in gegenseitiger Abhängigkeit stehen, und dafs sie meistentheils, wenn nicht immer, in einander umgesetzt werden können, hat Faraday (2) sich bemüht, die zwischen der Schwere einerseits und dem Magnetismus oder der Electricität andererseits stattfindenden Beziehungen aufzusuchen. Seine auf diesen Punkt gerichteten experimentellen Studien haben aber bis jetzt zu keinem positiven Resultate geführt.

(1) Pogg. Ann. LXXXIII, 539. — (2) Phil. Trans. f. 1851, Part I, 1; Pogg. Ann. Ergzsbd. III, 64; J. Phys. Ausl. I, 502; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XI, 410; Instit. 1851, 58; Phil. Mag. [4] I, 68; J. Phys. Ausl. I, 187.

Unorganische Chemie.

Allgemeines.

Betrachtungen von Dumas über die Atomgewichte und die Atomvolume und die Möglichkeit der Zerlegung s. g. chemischer Elemente sind bis jetzt nur auszugsweise (1) bekannt geworden. Dumas hebt hervor, dafs die Löslichkeit von Verbindungen in Beziehung zu stehen scheine zu der Condensation bei Bildung derselben; die Raumverminderung bei Vereinigung von Schwefelsäure und Magnesia z. B. sei kleiner, als bei der Vereinigung von Schwefelsäure und Kalk oder gar bei der von Schwefelsäure und Baryt, und in derselben Reihenfolge, wie hier die Raumverminderung (Condensation) gröfser werde, nehme die Löslichkeit ab. Dumas macht weiter aufmerksam darauf, dafs oft unter mehreren ähnlichen Elementen zwei solche Atomgewichte besitzen, dafs das arithmetische Mittel derselben das Atomgewicht eines dritten ist (2); so ist das Atomgewicht des Selens das Mittel der Atomgewichte des Schwefels und des Tellurs, das Atomgewicht des Broms das Mittel der Atomgewichte des Chlors und des Jods. Dumas hält es für möglich, dafs durch Zerlegung der Endglieder einer solchen Gruppe und Einwirkung der Zer-

(1) Athenaeum, 12. Juli 1851 (Nr. 1237); Sill. Am. J. [2] XII, 275; Instit. 1851, 203. — (2) Frühere dahin gehörige Betrachtungen vgl. in L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., I, 52.

Allgemeines.

setzungsproducte auf einander das Zwischenglied dargestellt werden könne.

Schon früher machte Pettenkofer (1) darauf aufmerksam, dafs für viele Gruppen analoger Elemente die Differenzen zwischen den Atomgewichten der einzelnen Glieder Multipla derselben Zahl sind, z. B. (die Atomgewichte in runden Zahlen genommen) für die Glieder folgender Gruppen Multipla von 8 :

Li 7	Mg 12	Cr 26	O 8	C 6	Hg 100
Na 23	Ca 20	Mo 46	S 16	N 14	Ag 108
K 39	Sr 44	V 66 ?	Se 40		
	Ba 68		Te 64		

Bei andern Gruppen scheine den Differenzen eine andere Zahl zu Grunde zu liegen; so bei C (6), B (11) und Si (21) die Zahl 5 ; bei N (14), P (32), As (75) und Sb (129) die Zahl 18.

Horsford (2) hat Betrachtungen darüber mitgetheilt, inwiefern Körper von ähnlichem Geschmack Analogie in ihrer chemischen Constitution besitzen.

Ueber einbasische und mehrbasische Säuren.

Gerhardt (3) hat untersucht, welche Kennzeichen zur Bestimmung, ob eine Säure einbasisch oder mehrbasisch ist, dienen können.

Man hat seither im Allgemeinen als Regel angenommen, dafs der Mafsstab des Aequivalentgewichts einer Säure eine Basis von bestimmtem Sauerstoffgehalt ist. Enthält die Basis 1 Aeq. Sauerstoff, so heifst diejenige Menge Säure Ein Aequivalentgewicht derselben, welche 1 Aeq. Basis (worin 1 Aeq. Sauerstoff) sättigt. Eine Säure heifst zweibasisch oder dreibasisch, wenn ihr Atom 2 Aeq. oder 3 Aeq. solcher Basis zur Sättigung bedarf. In diesem Sinne ist 1 Atom Pyrophosphorsäure gleichwerthig mit 2 Atomen Schwefelsäure. Es geben mithin die Formeln PO_5 und SO_3 nicht das Verhältnifs der Aequivalentgewichte. Meistens,

(1) Anzeigen der Bairischen Acad. d. Wissensch. 1850, Nr. 32 u. 33. — (2) Sill. Am. J. [2] XII, 195. — (3) Laur. u. Gerh. C. R. 1851, 129; J. pr. Chem. LIII, 460; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 17. 41.

wo man sichere Anhaltspunkte zu haben glaubte, wurde die chemische Formel als Ausdruck für das Atomgewicht, und keineswegs stets für das Aequivalentgewicht, gegeben. Niemand ist darüber im Zweifel, dafs die Formel Al_2O_3 das Atomgewicht, nicht aber das Aequivalentgewicht der Thonerde, im Vergleich zu anderen Basen, ausdrückt.

Ueber einbasische und mehrbasische Säuren.

Gerhardt, diese Ansicht weiter entwickelnd, sucht zu zeigen, dafs die Formeln der Säuren — Körper, welche 1 oder mehrere Atome durch Metall vertretbaren Wasserstoff enthalten — stets und unter allen Umständen das Atomgewicht und nicht das Aequivalentgewicht ausdrücken müssen (1). Da die Anzahl der Salze, welche eine Säure mit derselben Basis bildet, keineswegs der Mafsstab für die Basicität der Säure ist, sofern saure oder basische Salze auch entstehen können, indem das neutrale Salz einer einbasischen Säure sich mit der Säure oder der Basis weiter verbindet, so bespricht er, inwiefern die Existenz von Anhydriden (wasserfreien Säuren im Sinne der Sauerstoffsäurentheorie), die Theilbarkeit der Formeln, die Condensation im Dampfzustand und die Bildung verschiedener Amid- und Aetherverbindungen Anhaltspunkte abgeben, die Säuren hinsichtlich ihrer Basicität unterscheiden zu lassen. Die Schlufsfolgerungen, welche er aus diesen Betrachtungen zieht, ergeben ihm für die ein- und die mehrbasischen Säuren folgende Kennzeichen, von denen er indefs anerkennt, dafs sie wohl nicht absolute Gültigkeit haben, wenn sie auch in den meisten Fällen zutreffen.

Eine *einbasische* Säure AcH (wo Ac einen Complex von Elementen bedeutet) giebt niemals bei Zersetzung durch

(1) Gerhardt verwirft im Allgemeinen, für alle Elemente gemeinsam eine Aequivalentgewichtstafel aufzustellen, weil es unrichtig sei, von der Aequivalenz zwischen 39 Gewichtstheilen Kalium und 8 Gewichtstheilen Sauerstoff zu sprechen. Es läfst sich hiergegen bemerken, dafs ein solches Verhältnifs doch indirect, wenn auch weniger sicher, angedeutet ist, sofern sich die Aequivalenz zwischen O und S, S und Mn, Mn und K bemessen läfst.

Ueber ein basische und mehrbasische Säuren.

doppelte Wahlverwandtschaft saure Salze; sie bildet nur Ein Ammoniaksalz, nur Einen Aether, $AcH, C_4H_6O_2 - 2HO$ (als Beispiel für den Aether aus der Alkoholreihe), welcher neutral ist und dessen Atom (wenn die Formel des Aethers so geschrieben wird, dafs sie Condensation des Dampfes auf 4 Volume ausdrückt) die Elemente zur Bildung von 1 Atom Alkohol in sich enthält. Sie bildet nur Eine Amidverbindung, $AcH, NH_3 - 2\ HO$, welche ein neutrales Amid ist. Die ohne Zersetzung flüchtigen organischen Säuren sind im Allgemeinen einbasisch. — Eine *zweibasische* Säure AcH_2 giebt mit demselben Metall zwei Salze, ein saures und ein neutrales. Sie giebt mit Ammoniak ein saures und ein neutrales Salz. Sie bildet zwei Amidverbindungen: eine einbasische Aminsäure $AcH_2, NH_3 - 2\ HO$, und ein neutrales Amid $AcH_2, 2\ NH_3 - 4\ HO$. Sie bildet zwei Aetherverbindungen: eine einbasische Aethersäure $AcH_2, C_4H_6O_2 - 2\ HO$, und einen neutralen Aether $AcH_2, 2\ C_4H_6O_2 - 4\ HO$, dessen Atom (wenn die Formel wieder Condensation des Dampfes auf 4 Volume ausdrückt) die Elemente zur Bildung von 2 Atomen Alkohol einschliefst. Aus 1 Atom der zweibasischen Säuren, welche Sauerstoff enthalten, können Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnifs 2 HO ausgetrieben werden, so dafs sich ein Anhydrit bildet. — Eine *dreibasische* Säure $Ac\ H_3$ bildet mit demselben Metall drei Salze, zwei saure und ein neutrales, mit Ammoniak und den organischen Basen drei Salze. Sie bildet drei Amidverbindungen: eine zweibasische Aminsäure $AcH_3, NH_3 - 2\ HO$, eine einbasische Aminsäure $AcH_3, 2\ NH_3 - 4\ HO$, und ein neutrales Amid $AcH_3, 3\ NH_3 - 6\ HO$. Sie bildet drei Aetherverbindungen: eine zweibasische Aethersäure $AcH_3, C_4H_6O_2 - 2\ HO$, eine einbasische Aethersäure $AcH_3, 2\ C_4H_6O_2 - 4\ HO$, und einen neutralen Aether $AcH_3, 3\ C_4H_6O_2 - 6\ HO$.

Constitution der Salze.

Gerhardt betrachtet das Wasser, mit der Formel H_2O_2, als eine zweibasische Säure, das s. g. Kalihydrat HKO_2 als das saure, das wasserfreie Kali K_2O_2 als das

neutrale Salz dieser Säure. Dieselbe Betrachtungsweise hat Williamson (1) in einer Untersuchung über die Constitution der Salze befolgt, und er betrachtet das Wasser, mit der eben angegebenen Formel, als den besten Ausgangspunkt zur Aufstellung vergleichbarer Formeln für die chemischen Verbindungen. Als Salz betrachtet auch Williamson jedes Derivat einer Verbindung, welches dadurch entsteht, dafs Wasserstoff durch ein Metall ersetzt wird. Er zieht keine allgemeineren Folgerungen aus seiner Betrachtungsweise, sondern erläutert nur an einzelnen Beispielen, wie er sich die Constitution verschiedener einzelner Verbindungen denkt, in welcher Beziehung wir auf die Abhandlung selbst verweisen müssen.

Constitution der Salze.

Zur Darstellung des Sauerstoffgases aus der atmosphärischen Luft hat Boussingault (2) die Erfahrung benutzt, dafs der Aetzbaryt bei dunkler Rothglühhitze einem Luftstrome Sauerstoff unter Bildung von Baryumhyperoxyd entzieht, welches bei höherer Temperatur in Aetzbaryt und Sauerstoff zerfällt. Eine Röhre von Porcellan oder glasirtem Steingut enthält Aetzbaryt in groben Stücken; die Röhre kann einerseits mittelst Hahnen mit einem Aspirator oder mit einem Gasometer in Verbindung gesetzt, andererseits mittelst eines Hahnes geschlossen werden. Man erhitzt sie zum dunklen Rothglühen, und läfst mittelst des Aspirators trockne und kohlensäurefreie Luft durchstreichen; dann stellt man die Verbindung mit dem Gasometer her, schliefst das andere Ende der Röhre, und treibt durch stärkeres Erhitzen den absorbirten Sauerstoff aus, worauf die Operation bei vermindertem Feuer wiederholt werden kann. Enthält der Baryt Kieselerde und Thonerde, so sintert er bei öfterer Wiederholung dieser Operationen

Sauerstoff.

(1) Chem. Gaz. 1851, 334; Chem. Soc. Qu. J. IV, 350; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 763. — (2) Compt. rend. XXXII, 261; Instit. 1851, 67; J. pr. Chem. LII, 480; Dingl. pol. J. CXX, 120; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 280; Pharm. Centr. 1851, 303.

Sauerstoff. zusammen und absorbirt immer weniger Sauerstoff. Aus kohlens. Baryt wird nach Boussingault bei Kirschrothglühen in einem raschen Strome von trockner Luft etwas Kohlensäure ausgetrieben, aus Barythydrat unter denselben Umständen alles Wasser. — Zur Oxydirung und Wiederherstellung von Baryt bei derselben Temperatur, und zu darauf gegründeter Darstellung von Sauerstoffgas aus der Atmosphäre empfahl Boussingault später (1) folgendes Verfahren : In einer wie oben angegeben vorgerichteten Porcellanröhre wird Barythydrat, zur Vermeidung des Schmelzens mit Kalkhydrat oder Magnesia gemischt, gebracht, und zum dunkeln Rothglühen erhitzt; wird jetzt ein rascher Luftstrom darüber geleitet, so wird das Wasser ausgetrieben und Aetzbaryt und dann Baryumhyperoxyd gebildet; dieses wird dann (nach Herstellung der Verbindung der Röhre mit dem Gasometer) durch einen Strom von Wasserdampf wieder zu Barythydrat und frei werdendem Sauerstoffgas, worauf die Operation unmittelbar wiederholt werden kann.

Aus der später veröffentlichten ausführlichen Mittheilung (2) von Boussingault's Versuchen geht noch Folgendes hervor. Wenn Luft, die von Kohlensäure und Wasserdampf vollkommen befreit ist, wiederholt bei Rothglühhitze über Baryt geleitet, und dazwischen durch stärkeres Erhitzen der absorbirte Sauerstoff stets wieder ausgetrieben wird, so verliert der Baryt, selbst wenn er vollkommen rein ist, sehr rasch an Fähigkeit, Sauerstoff zu absorbiren. Durch Zerkleinern an der Luft erlangt er diese Fähigkeit wieder. Wenn der Baryt in einem *abgeschlossenen* Luftvolume abwechselnd bis zur Absorption von Sauerstoff und bis zum Austreiben desselben erhitzt wird, so nimmt seine Fähigkeit, Sauerstoff zu absorbiren, bei öfterer Wie-

(1) Compt. rend. XXXII, 821; J. pr. Chem. LIII, 313; Dingl. pol. J. CXX, 416; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 231; Pharm. Centr. 1851, 623. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXV, 5.

derholung der Operation nicht ab. Es erklären sich diese, auf den ersten Blick sehr auffallenden Resultate daraus, dafs der ganz wasserfreie Baryt bei Rothglühhitze gar nicht oder nur äufserst langsam Sauerstoff absorbirt, dafs hingegen die Anwesenheit einer sehr geringen Menge Feuchtigkeit diese Absorption in hohem Grade befördert; durch zahlreiche Versuche wurde dies festgestellt. Boussingault empfiehlt defshalb, die Luft, welche dem Baryt den zur Absorption bestimmten Sauerstoff zuführen soll, zur Entfernung der Kohlensäure durch eine Lösung von Aetzkali streichen zu lassen. Der Apparat läfst sich einfach so einrichten, dafs man die den Baryt enthaltende Porcellanröhre mit Korkstopfen verschliefst, durch welche Glasröhren hindurchgehen; die Glasröhre des einen Endes steht mit dem Gefäfs in Verbindung, welche die Lösung von Aetzkali enthält, die des andern Endes mit einem Aspirator; wenn der Baryt genügend Sauerstoff absorbirt hat, verschliefst man das erstere Ende, setzt in das andere einen Kork mit einer Glasröhre zur Leitung des entweichenden Sauerstoffs, und erhitzt stärker; wird nach Austreiben des Sauerstoffs der Apparat in der ersteren Weise wieder hergestellt, so läfst sich die Operation wieder beginnen. Boussingault hatte längere Zeit zur Bereitung von Sauerstoffgas einen Apparat im Gebrauch, dessen Porcellanröhre etwa 75 Grm. Baryt enthielt, und welcher jedesmal 4 bis 5 Liter Sauerstoffgas gab.

Ozon.

Eine Zusammenstellung des bis jetzt über das Ozon bekannt gewordenen Thatsächlichen haben Schönbein (1) und Faraday (2) gegeben.

Schönbein (3) hat gefunden, dafs aufser dem Phosphor noch andere Substanzen die Fähigkeit haben, in Berührung mit reinem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft eine Sub-

(1) Arch. Pharm. [2] LXVII, 257. — (2) Chem. Gaz. 1851, 258. — (3) J. pr. Chem. LII, 135. 183; Pharm. Centr. 1851, 378; Chem. Soc. Qu. J. IV, 188; Arch. ph. nat. XVII, 61; J. pharm. [3] XX, 258.

Ozon. stanz von den oxydirenden Eigenschaften des Ozons hervorzubringen. So erhalten nach ihm Aether, Terpentinöl, Citronenöl die Eigenschaft, Indigolösung zu entfärben, Jod aus Jodkalium abzuscheiden, Eisenoxydulsalze in Oxydsalze, Schwefelmetalle in schwefels. Salze zu verwandeln, u. s. w. — In einer anderen Abhandlung (1) beschreibt er aufser der Beladung des Terpentinöls mit Sauerstoff auch die entfärbenden Wirkungen, welche Leinöl, Weingeist, Holzgeist, Weinsäure, Citronsäure, Essigsäure, Schwefelwasserstoff, Arsenwasserstoff, schweflige Säure in Berührung mit Sauerstoff und unter dem Einflufs des Sonnenlichts auf Indigolösung ausüben. Er neigt jetzt der Ansicht zu, Ozon sei nur eine allotropische Modification des Sauerstoffs, und betrachtet als Resultat dieser letzteren Untersuchungen die Erkenntnifs, dafs es aufser dem Phosphor noch andere Substanzen giebt, welche den mit ihnen in Berührung befindlichen Sauerstoff in den Zustand versetzen, wo er schon in der Kälte kräftig oxydirend und namentlich die Indigolösung entfärbend wirkt. — Schönbein (2) hat ferner auch Versuche zur Beantwortung der Frage angestellt, wieviel Sauerstoff durch eine gegebene Menge Phosphor in diesen letzteren Zustand versetzt werden kann. Durch Schütteln von 10 Gramm Phosphor mit schwefels. Indigolösung und Luft bei 45 bis 50°, Erneuerung der Luft und Zusatz von neuer Indigolösung bis diese nicht mehr entfärbt wurde, fand er, dafs so 245 Grm. einer Indigolösung gebleicht wurden, von welcher 100 Grm. 3 Grm. guten Bleichkalk zur Zerstörung verlangten, oder dafs die Menge des durch 1 Grm. Phosphor chemisch erregten Sauerstoffs ein Bleichvermögen besitzt gleich dem von 14,7 Grm. guten Bleichkalks. — Endlich hat Schönbein (3) auch gefunden, dafs Quecksilber und fein zertheilte edle Metalle bei

(1) J. pr. Chem. LIII, 65; Pharm. Centr. 1851, 566; Arch. ph. nat. XVIII, 153. — (2) J. pr. Chem. LIII, 501. — (3) J. pr. Chem. LIV, 65; Pharm. Centr. 1852, 186.

Ozon.

dem Schütteln mit Guajactinctur und Sauerstoff oder atmosphärischer Luft die Tinctur bläuen, somit den Sauerstoff in den kräftig wirkenden Zustand überführen, und dafs die fein zertheilten edlen Metalle auch das Leuchten des Phosphors bei sehr niedriger Temperatur befördern. Quecksilber, welches mit leicht oxydirbaren Metallen verunreinigt ist, entfärbt im Gegentheil die gebläute Guajactinctur (1).

Osann (2) hat die Ozon-Reaction der atmosphärischen Luft auf Papier, welches mit Jodkaliumstärke bestrichen ist, untersucht, und ist der Ansicht, dafs die in der Luft sich niederschlagende Feuchtigkeit die vorzüglichste Ursache dieser Reaction sei, wohl durch Erregung oder Zuführung von Electricität. — Osann hatte schon früher (3) die Ansicht, das Atomgewicht des Ozons sei anders als das des Sauerstoffs, etwa = 6. Er hat jetzt noch einmal (4) die Zusammensetzung des aus einer Lösung von Bleioxyd in Natronlauge durch ozonhaltige Luft gefällten Niederschlages untersucht und fand nun darin 89,38 und 89,67 pC. Blei, wonach er ihn als bestimmt verschieden von Bleioxyd betrachtet, und für das Atomgewicht des Ozons — unter der Voraussetzung, es seien in dieser Verbindung auf 1 At. Blei 2 At. Ozon enthalten — die Zahl 6,07 ableitet. Ferner glaubt Osann (5) nach einigen Analysen von Bleihyperoxyd, auch in diesem sei das zweite Atom Sauerstoff nicht mit dem Atomgewicht 8, sondern mit dem des Ozons, 6,10 etwa, enthalten. Schönbein (6) bezweifelt es, dafs das Atomgewicht des Ozons von dem des Sauerstoffs verschieden sei.

Hare (7) hat Mittheilungen gemacht über den Geruch, welcher sich bei dem Reiben von Kieselsteinen an einander entwickelt und dem des Ozons mindestens ähnlich ist. Es

(1) J. pr. Chem. LIV, 73. — (2) Pogg. Ann. LXXXII, 158. — (3) Jahresber. f. 1849, 228. — (4) Pogg. Ann. LXXXII, 581. — (5) Pogg. Ann. LXXXII, 537; J. pr. Chem. LIII, 51; Pharm. Centr. 1851, 808. — (6) J. pr. Chem. LIII, 248; Pharm. Centr. 1851, 810. — (7) Sill. Am. J. [2] XII, 434.

gelang ihm nicht, dabei die Reactionen des Ozons auf Jodkaliumkleister oder Guajactinctur hervorzubringen.

Wasserstoff. Wasser.

Leydolt (1) hat bei der Untersuchung der Krystallform des Eises es bestätigt gefunden, dafs dieselbe dem hexagonalen Systeme angehört. Bei Eisplatten, die sich an der Oberfläche von Wasser bildeten, steht die Hauptaxe senkrecht zu den Flächen der Platte; die Eiszapfen bestehen aus Prismen, deren Hauptaxen rechtwinkelig zur Mittellinie des Eiszapfens stehen. Bei dem langsamen Schmelzen von Eisstücken werden Krystallformen des hexagonalen Systems kenntlich; ebensolche werden angezeigt durch die Gestalt der Höhlungen, welche sich im Eis finden.

Jacquelain (2) hat eine Abhandlung über die Einwirkung des Wassers auf kohlens. Salze veröffentlicht, wonach aus den kohlens. Salzen von Natron (hieraus auch bei dem Kochen der wässerigen Lösung), Baryt, Kalk, Magnesia, Bleioxyd und Silberoxyd durch Wasserdampf bei Temperaturen gegen 100° oder im luftleeren Raum bei gewöhnlicher Temperatur Kohlensäure ausgetrieben wird. Vgl. auch bei kohlens. Baryt.

Einflufs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

H. Rose hat eine Reihe von Untersuchungen über den Einflufs des Wassers bei chemischen Zersetzungen mitgetheilt.

In der ersten Abhandlung (3) legt er dar, dafs das Wasser bei chemischen Processen besonders durch seine chemische Masse wirke; er schliefst sich Berthollet's Ansicht an, einem Körper könne durch Vergröfserung der Menge desselben das in Beziehung auf chemische Wirksamkeit ersetzt werden, was ihm an Verwandtschaftskraft abgehe. Als Beispiele hierfür bespricht er zunächst die Zersetzung saurer schwefels. Salze durch eine hinläng-

(1) Wien. Acad. Ber. VII, 477 (October 1851). — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXII, 195; J. pr. Chem. LIII, 291; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 561; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 240. — (3) Pogg. Ann. LXXXII, 545; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1851, 167; J. pr. Chem. LIII, 114; Pharm. Centr. 1851, 401; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 231; Instit. 1851, 357.

Einfluss des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

lich grofse Menge Wasser. Zweifach-schwefels. Kali, $KO, SO_3 + HO, SO_3$, wurde bei Kochen mit einer zur vollständigen Lösung desselben unzureichenden Menge Wasser nicht zersetzt, sondern die Lösung gab bei dem Erkalten eine talgartige Masse, die nach dem Auspressen ein krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung $KO, SO_3 + HO, SO_3 + 2 HO$ darstellte; nach vollständigem Lösen des zweifach-sauren Salzes in heifsem Wasser und Abdampfen bis zur Bildung krystallinischer Krusten bei dem Erkalten schied sich ein an Säure ärmeres Salz aus, $3 (KO, SO_3) + HO, SO_3 + HO$, welches sich auch nach weiterem Abdampfen der Mutterlauge bildete; nach dem Lösen dieses Salzes in Wasser und Abdampfen bildete sich einfach-schwefels. Kali in der von Mitscherlich (1) zuerst beschriebenen rhomboëdrischen Form. Rose erinnert bezüglich der successiven Entziehung des zweiten Aeq. Schwefelsäure aus dem zweifach-schwefels. Kali an die andern schon bekannt gewordenen intermediären Verbindungen zwischen dem einfach- und dem zweifach-schwefels. Kali; bei dem schwefels. Natron, wo das zweite Aeq. Schwefelsäure mit geringerer Verwandtschaft gebunden wird, scheint nach ihm nur Eine solche intermediäre Verbindung zu existiren. Die in dem Rückstand der Zersetzung von 1 Aeq. Chlornatrium durch 2 Aeq. Schwefelsäure gebildeten Krystalle, grofse, schiefe rhombische Prismen von der Zusammensetzung $NaO, SO_3 + HO, SO_3 + 2 HO$, gaben nach dem Auflösen in Wasser grofse Krystalle, gleichfalls schiefe rhombische Prismen, von der Zusammensetzung $3 (NaO, SO_3) + HO, SO_3 + 2 HO$, und dieses Salz gab bei nochmaligem Umkrystallisiren einfach-schwefels. Natron mit verschiedenem, zum Theil noch nicht beobachtetem Wassergehalt (namentlich mit 3 und mit $2\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser). — Rose bespricht auch noch die Zersetzung von Doppelsalzen, deren Bestandtheile ungleiche Löslichkeit haben, durch Wasser; die von

(1) Pogg. Ann. LVIII, 468.

Einfluß des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

Graham (1) beobachtete Zerlegung des Alauns durch Diffusion schreibt er der chemischen Masse des Wassers zu, welches hier in übergrofser Menge auf den Alaun einwirkt.

In einer Fortsetzung (2) handelt Rose über das Verhalten des Wassers gegen Basen, namentlich was die Erkennung der verschiedenen Stärke der letzteren betrifft. Nach Rose's Ansicht hängt die Stärke einer Base ab von der chemischen Natur des darin mit Sauerstoff vereinigten Elements und von der darin enthaltenen Anzahl Atome Sauerstoff, so dafs unter den verschiedenen Oxyden desselben Metalls dasjenige die stärkste Basis ist, welches am wenigsten Sauerstoff in sich enthält. Rose bespricht die verschiedenen Weisen, die ungleiche Stärke der Basen zu erkennen; z. B. dadurch, dafs einzelne Basen schon in der Kälte durch kohlens. Baryt ausgefällt werden, andere nicht. Ausführlich bespricht er die Ausscheidung von Basen durch Wasser, welche darauf beruhe, dafs das Wasser als schwache Base wirke. Unter den Oxyden RO werden nur Quecksilberoxyd und Palladiumoxydul aus den Lösungen ihrer Sauerstoffsalze (nicht aus denen der Chloride) durch Wasser im isolirten Zustand oder als basische Salze ausgeschieden; das Zinnoxydul wird auch aus dem Zinnchlorür, doch nicht aus dem frisch bereiteten, durch Wasser abgeschieden; diese drei Basen sind unter den Oxyden RO die schwächsten. Unter den Oxyden R_2O_3 werden nur wenige, namentlich Beryllerde und Thonerde, weder in der Kälte noch bei erhöhter Temperatur aus ihren Auflösungen durch Wasser gefällt, und diese sind somit als die stärksten zu betrachten. Die Oxyde RO_2 verhalten sich stets als die schwächsten Basen. Die Oxyde R_2O betrachtet Rose als zu den stärksten Basen gehörend, namentlich das Kupferoxydul und das Quecksilberoxydul; und er sucht zu zeigen, dafs die leichte

(1) Jahresber. f. 1850, 21. — (2) Pogg. Ann. LXXXIII, 132; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1851, 284; J. pr. Chem. LIII, 336; Pharm. Centr. 1851, 571; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 242; Instit. 1851, 406.

Zerlegbarkeit und die Stärke ihrer basischen Eigenschaften unabhängig von einander sind.

Einflufs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

In einer zweiten Fortsetzung (1) bespricht Rose das Verhalten des Wassers gegen Säuren im Allgemeinen und namentlich gegen Kohlensäure. Er erinnert daran, dafs die Fortdauer der Neutralität bei gegenseitiger Zersetzung zweier neutraler Salze oft dann nicht statt hat, wenn die eine Säure eine sehr schwache Säure, Kohlensäure z. B., ist, sofern dann häufig ein Theil der Kohlensäure durch das Wasser ausgetrieben wird und sich nicht einfach-kohlens. Salz, sondern eine Verbindung von diesem mit Oxydhydrat bildet. — Er theilt dann Untersuchungen über die Verbindungen der Kohlensäure und des Wassers mit Magnesia mit. Bei Fällung der schwefels. Magnesia mit kohlens. Natron in concentrirten oder verdünnten, heifsen oder kalten Lösungen bilden sich nach ihm Verbindungen, in welchen auf 5 MgO 4 CO_2 kommen und die alle nach dem Trocknen bei 100° 5 HO enthalten. Fällung mit kohlens. Kali ergab oft eine Verbindung mit 4 MgO auf 3 CO_2, die aber bei dem Trocknen bei 100° Kohlensäure anzog und zu 5 MgO, 4 CO_2 + 6 HO wurde. Bei dem Erhitzen auf 150 bis 300° verlieren diese Verbindungen etwas Kohlensäure (so dafs das Verhältnifs 4 MgO zu 3 CO_2 entsteht) und wechselnde Mengen Wasser; erst beim Rothglühen gehen Kohlensäure und Wasser vollständig fort, und es bleibt Magnesia, die sich mit Wasser nicht erhitzt. Wasserhaltige einfach-kohlens. Magnesia, MgO, CO_2 + 3 HO, wird bei 100° zu MgO, CO_2 + HO und bei 200° zu 3 (MgO, CO_2) + 2 HO; bei 300° geht Wasser und Kohlensäure sehr langsam weg und es bleibt Magnesia, die sich mit Wasser stark erhitzt. Wird MgO, CO_2 + 3 HO mit Wasser erwärmt, so wird schon unter 100° Kohlensäure entwickelt unter Bildung der Verbindungen, die bei dem Fällen von Magnesiasalzen

(1) Pogg. Ann. LXXXIII, 417; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1851, 459; J. pr. Chem. LIII, 488; Pharm. Centr. 1851, 636; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 234; Instit. 1852, 38.

Einfluſs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

durch kohlens. Alkalien entstehen. Magnesit, MgO, CO_2, verliert nach Rose bei 300° keine Kohlensäure; gepulvert mit Wasser gekocht entwickelt er wenig Kohlensäure.

In einer dritten Fortsetzung (1) macht Rose Mittheilungen über die Verbindungen der Kohlensäure und des Wassers mit Manganoxydul und mit Bleioxyd. — Das Wasser treibt aus dem kohlens. Manganoxydul weniger Kohlensäure aus, als aus vielen anderen kohlens. Oxyden. Bei der Zersetzung der Lösungen äquivalenter Gewichtsmengen schwefels. Manganoxyduls und kohlens. Natrons wird am häufigsten eine Verbindung gebildet, welche $5 (MnO, CO_2)$ auf $1 MnO, HO$ enthält; auch bei einigen Verbindungen von kohlens. Manganoxydul und Manganoxydulhydrat wird bei dem Trocknen bei 100° etwas Kohlensäure aus der Luft aufgenommen. Bei Erhitzung solcher Verbindungen auf 150° werden sie dunkelbraun, unter Umwandlung des darin enthaltenen Oxydulhydrats in Oxydhydrat; bei 200° gehen die Verbindungen in Manganhyperoxydhydrat, wahrscheinlich $2 MnO_2 + HO$, über.

Der aus Lösungen von Bleioxydsalzen durch einfachkohlens. Alkalien gefällte Niederschlag enthält nach Rose etwas Bleioxydhydrat. Bei Zersetzung äquivalenter Mengen von salpeters. Bleioxyd und kohlens. Natron geben concentrirte kalte Lösungen die Verbindung $6 (PbO, CO_2) + PbO, HO + HO$ (die bei 200° Wasser verliert, aber etwas Kohlensäure aufnimmt), verdünnte kalte oder concentrirte heiſse $5 (PbO, CO_2) + PbO, HO$, verdünnte heiſse $3 (PbO, CO_2) + PbO, HO$. Bei Anwendung überschüssigen kohlens. Natrons ist der Niederschlag im Wesentlichen $2 (PbO, CO_2) + PbO, HO$, enthält aber etwas Natron.

In einer vierten Fortsetzung (2) kommt Rose zuerst noch einmal auf die Verbindungen der Kohlensäure und

(1) Pogg. Ann. LXXXIV, 52; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1851, 597; J. pr. Chem. LIV, 23; Pharm. Centr. 1851, 778; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 235; Instit. 1852, 69. — (2) Pogg. Ann. LXXXIV, 461; theilweise im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1851, 656; J. pr. Chem. LIV, 278; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 236; Pharm. Centr. 1851, 897; Instit. 1852, 100.

Einflufs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

des Wassers mit der Magnesia zurück; er sucht zu bestimmen, welche Zusammensetzung die ursprünglichen Fällungen der schwefels. Magnesia mit kohlens. Alkalien haben, und welchen Einflufs das Auswaschen ausübt. Nach ihm scheint bei der Fällung in der Kälte Kohlensäure ausgetrieben und Magnesiahydrat neben einer Verbindung von einfach-kohlens. Magnesia und kohlens. Alkali gefällt zu werden; durch ferneren Einflufs des Wassers werde letztere Verbindung zersetzt und das kohlens. Alkali gelöst; die einfach-kohlens. Magnesia verbinde sich mit dem Magnesiahydrat, welches noch etwas Kohlensäure aus der Flüssigkeit aufnehme, so dafs die Verbindung von 5 MgO auf 4 CO_2 entstehe, oder durch den Einflufs von heifsem Wasser bei dem Fällen und Auswaschen die von 4 MgO auf 3 CO_2.

Rose theilt ferner Untersuchungen mit über die Verbindungen der Kohlensäure und des Wassers mit Kupferoxyd (1). Der aus schwefels. Kupferoxyd durch kohlens. Kali oder Natron kalt gefällte voluminöse blaue Niederschlag bleibt blau, wenn man ihn ohne auszuwaschen zwischen Fliefspapier auspreſst, enthält aber noch kohlens. Alkali; durch längeres Stehen mit der Flüssigkeit und Auswaschen wird er dichter und grün, und hat dann die Zusammensetzung des Malachits $CuO, CO_2 + CuO, HO$. In dieselbe Verbindung geht der durch zweifach-kohlens. Alkali gefällte Niederschlag bei dem Auswaschen über. Die künstlich dargestellte Verbindung $CuO, CO_2 + CuO, HO$ zersetzt sich erst gegen 200° langsam zu Kupferoxyd, das wenig Wasser hartnäckig zurückhält; dasselbe findet statt mit dem aus siedender Kupferoxydlösung durch überschüssiges Kalihydrat gefällten Kupferoxyd, welches nach dem Auswaschen noch Wasser enthält, das erst bei Rothglühhitze verjagt wird. Der Malachit verhält sich der künstlich dargestellten Verbindung ähnlich, fängt aber erst über 220° an, sich langsam zu zersetzen;

(1) Vgl. Brunner's und Favre's Versuche in Berzelius' Jahresber. XXV, 290.

Einfluß des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

gepulvert mit Wasser gekocht, verliert er schon bei dieser niedrigeren Temperatur Kohlensäure, und wird schwarz. Die Kupferlasur (2 [CuO, CO_2] + CuO, HO) wird gegen 300° zu Kupferoxyd; ebenso bei Kochen mit Wasser (nicht in Berührung mit Wasser unter 80°), und zwar ohne zuvor in Malachit überzugehen. — Bei dem Kochen der Lösungen von schwefels. Kupferoxyd und kohlens. Alkali bildet sich basisch-schwefels. Kupferoxyd.

In einer fünften Fortsetzung (1) bespricht Rose die Verbindungen der Kohlensäure und des Wassers mit Kobaltoxydul und mit Nickeloxydul. — Bei Fällung von schwefels. Kobaltoxydul mit einfach-kohlens. Natron wird vorzugsweise 2 (CoO, CO_2) + 3 (CoO, HO) + HO (bei 100° getrocknet) gebildet, bei Gegenwart von viel mehr Wasser und Kochen CoO, CO_2 + 2 (CoO, HO) + HO. Die Niederschläge sind sehr schwer auszuwaschen. Bei Erhitzen derselben über 150° an der Luft entweicht allmälig Kohlensäure und Wasser, und Kobaltoxydul geht in Kobaltoxyd über. Bei dem Glühen bildet sich keineswegs stets ein Oxyd von constanter Zusammensetzung. — Schwefels. Kobaltoxydul giebt mit überschüssigem zweifach-kohlens. Kali einen rosenrothen Niederschlag, welcher nach einigen Tagen zu einem Haufwerk rosenrother, durch Wasser leicht zersetzbarer Krystalle 2 (CoO, CO_2) + KO, 2 CO_2 + 9 HO wird (vgl. S. 310). Der Niederschlag mit zweifach-kohlens. Natron wurde nicht krystallinisch.

Bei Fällung von schwefels. Nickeloxydul mit einfach-kohlens. Natron in der Kälte scheint vorzugsweise 2 (NiO, CO_2) + 3 (NiO, HO) + 2 HO (bei 100° getrocknet) gebildet zu werden; bei viel mehr Wasser, aber nur bei dem Kochen, scheint der Niederschlag Kohlensäure zu verlieren und Wasser aufzunehmen. Bei Erhitzung über 100° an der

(1) Pogg. Ann. LXXXIV, 547; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1851, 759; J. pr. Chem. LV, 222; Pharm. Centr. 1852, 125; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 237; Instit. 1852, 150.

Luft verliert ein solcher Niederschlag allmälig Kohlensäure und Wasser, und ein Theil des Nickeloxyduls wird zu Nickeloxyd. — In dem Niederschlag aus schwefels. Nickeloxydul mit überschüssigem zweifach-kohlens. Kali bilden sich nach einigen Wochen dunkelgrüne Prismen von 109° 2′, 2 (NiO, CO_2) + KO, 2 CO_2 + 10 HO, welche durch Wasser sogleich zersetzt werden (vgl. S. 310). Der Niederschlag mit zweifach-kohlens. Natron wurde nicht krystallinisch.

Kohlenstoff.

H. C. Sorby (1) hat eine Abhandlung über den Tetramorphismus des Kohlenstoffs veröffentlicht. Als vier verschiedene Modificationen desselben betrachtet er *A*) Diamant (regulär, Grundform Octaëder, spec. Gew. 3,52), *B*) Graphit (hexagonal, spec. Gew. 2,18), *C*) harte Coaks (regulär, Grundform Würfel, spec. Gew. 1,89), *D*) Anthracit (quadratisch, spec. Gew. 1,76). Die Krystallformen von *C* und *D* seien oft kenntlich, wenn man die Substanzen mit etwas weicher Kreide fein pulvere, das Pulver durch Behandeln mit Säure von der Kreide befreie und den Rückstand unter ein stark vergrößerndes Mikroscop bringe. Die oben angegebenen spec. Gewichte gelten für aschenfrei gedachte Substanzen. Holzkohle und Kienrufs gehören nach Sorby wahrscheinlich zu der Anthracitmodification. Er sucht weiter noch nach einfachen Verhältnissen zwischen den spec. Gewichten der von ihm angenommenen vier verschiedenen Modificationen, und nach Erklärungen dieser Zustände durch Annahme verschiedener Formen und Lagerungsverhältnisse der Atome.

Kohlenoxyd.

Stammer (2) hat Untersuchungen über Reduction mit Kohlenoxydgas mitgetheilt; wo die Substanzen dieses zuliefsen, wurden die Versuche bei der Hitze einer Berzelius'schen Lampe ausgeführt. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. wird weder kalt noch kochend reducirt. Kupferoxyd

(1) Edinb. Phil. J. L, 149. — (2) Pogg. Ann. LXXXII, 135; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 368; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 243; Rev. scientif. industr. [4] I, 35.

Kohlenoxyd. und Bleioxyd werden leicht zu Metall, Manganoxydoxydul zu Oxydul. Zinnoxyd wird erst zu Oxydul, dann zu Metall. Zinkoxyd wird nicht reducirt. Eisenoxyd wird reducirt, das Eisen aber vereinigt sich mit Kohle aus dem Kohlenoxyd, während Kohlensäure gebildet wird; durch Wasserstoffgas reducirtes Eisen nahm bei 8 tägigem Glühen in Kohlenoxyd 70,23 pC. Kohle auf, und bildete nun zwei Substanzen, eine äufsere zusammengesinterte eisengraue mit 95,95 pC. Eisen, und eine innere pulverförmige sammtschwarze mit 77,50 pC. Kohle. Die Schwefelverbindungen von Kupfer, Eisen und Blei werden nicht verändert, eben so wenig die Chlorverbindungen von Silber, Blei, Kupfer und Ammonium. Die schwefels. Salze von Kali, Kalk und Baryt geben die entsprechenden Schwefelmetalle, die von Silberoxyd und Kupferoxyd das reducirte Metall. Die aus saurem schwefels. Kali entweichende Schwefelsäure wird vollständig zu schwefliger Säure reducirt. Schwefels. Ammoniumoxyd wird zu schwefligsaurem. Schwefels. Bleioxyd giebt Blei und Schwefelblei, schwefels. Zinkoxyd wird zu Oxyd, schwefels. Eisenoxydul zu Eisen und Halb-Schwefeleisen (Fe_2S), schwefels. Manganoxydul zu Oxysulfuret ($MnO + MnS$). Schwefels. Natron wird bei der Hitze einer Berzelius'schen Lampe nicht reducirt. Gebrannter Alaun zeigt keine anderen Erscheinungen, als seine einzelnen Bestandtheile. Schwefels. Magnesia, die phosphors. Salze von Eisenoxyd, Bleioxyd und Kupferoxyd, und kohlens. Kali werden nicht verändert. Selens. Baryt giebt Selen und kohlens. Baryt. Die salpeters. Salze von Kali und Baryt geben kohlens. Salze mit etwas freier Basis. Arsens. und antimons. Natron geben Arsen und Antimon; das Natron vereinigt sich mit dem Glas des Gefäfses. Oxals. Kali giebt kohlens. Salz, unter Abscheidung von viel Kohle und Entwicklung von Kohlensäure. Chroms. Kali giebt kohlens. Kali und eine Verbindung von Chromoxyd und Kali; chroms. Bleioxyd giebt Blei und Chromoxyd.

Kohlens. Doppelsalze.

Deville (1) hat eine Reihe kohlens. Doppelsalze untersucht, Verbindungen von kohlens. Metalloxyd mit einfach- oder zweifach-kohlens. Alkali; sie sind alle durch Wasser leicht zersetzbar. — *Magnesiaverbindungen* : Aus einer Mischung von Chlormagnesium und überschüssigem zweifach-kohlens. Kali krystallisirte, wie schon Berzelius fand, allmälig eine Verbindung 2 (MgO, CO_2) + $KO, 2 CO_2$ + 9 HO; Deville erhielt sie in Gruppen mikroscopischer Krystalle, anscheinend schief-rhombischer Prismen, welche bei dem Erhitzen Wasser und Kohlensäure verlieren und zu einer Masse werden, die bei geringerer Hitze schmelzbar ist, bei stärkerer in dem Mafse fest wird, als Kohlensäure von der Magnesia weggeht. Bei Anwendung von anderthalbfach-kohlens. Kali (2) erhielt er gemengt mit dem vorhergehenden ein anderes Doppelsalz MgO, CO_2 + KO, CO_2 + 4 HO, welches besser so dargestellt wird, dafs man Magnesia alba 12 bis 15 Stunden lang bei 60 bis 70° mit zweifach-kohlens. Kali digerirt, wo sich jenes Doppelsalz in kleinen rhombischen Prismen bildet. Aus einer Mischung eines Magnesiasalzes mit zweifach-kohlens. Natron krystallisirt kein Doppelsalz, sondern MgO, CO_2 + 3 HO. Bei dem Digeriren von Magnesia alba mit zweifach-kohlens. Natron bei 60 bis 70° wird die erstere zu mikroscopischen Krystallen eines wasserfreien Doppelsalzes MgO, CO_2 + NaO, CO_2.

Die folgenden Doppelsalze wurden, wo nichts anderes bemerkt ist, in nachstehender Weise dargestellt. Mittelst eines fein ausgezogenen Trichters liefs Deville die Lösung eines Metallsalzes in eine grofse Menge kohlens. Alkali

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXIII, 75; J. pr. Chem. LIV, 219; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 245; Pharm. Centr. 1852, 217; kurze Anzeige einiger Resultate Compt. rend. XXXII, 875; Instit. 1851, 194. — (2) Deville bezeichnet als Lösungen von anderthalbfach-kohlens. Kali oder Natron die Flüssigkeiten, die er erhielt, indem er concentrirte Lösungen von zweifach-kohlens. Salz mit einem Ueberschufs des letztern einige Zeit hindurch sieden liefs.

Kohlens. Doppelsalze.

fliefsen, unter stetem Umschwenken des letzteren, wodurch Entwicklung von Kohlensäure verhindert wird; der sich abscheidende flockige Niederschlag wird bei mehrtägigem Verweilen in der Flüssigkeit krystallinisch. Bei Anwendung von einfach-kohlens. Alkali bilden sich, jedoch weit langsamer, dieselben Krystalle, wie bei Anwendung von anderthalbfach-kohlens. Alkali. — *Kobaltverbindungen.* Salpeters. Kobaltoxydul gab mit zweifach-kohlens. Kali hellrosenrothe Dendriten 2 (CoO, CO_2) + $KO, 2\ CO_2$ + 9 HO (vgl. S. 306); mit anderthalbfach-kohlens. Kali deutliche Krystalle $CoO, CO_2 + KO, CO_2 + 4\ HO$; mit anderthalbfach-kohlens. Natron ein Gemenge von kleinen prismatischen Krystallen $CoO, CO_2 + NaO, CO_2 + 4\ HO$ und von dunkler-rothen, anscheinend in würfelähnlichen Rhomboëdern anschiefsenden Krystallen $CoO, CO_2 + NaO, CO_2 + 10\ HO$. Das durch Fällung erhaltene kohlens. Kobaltoxydul wird bei anhaltendem Zusammenstehen mit zweifach-kohlens. Natron hellrosenroth und dichter, und zu einfach-kohlens. Kobaltoxydul, bleibt indefs amorph und hält etwas Natron hartnäckig zurück. Einfach-kohlens. Kobaltoxydul bildet sich auch aus jenem kohlens. Kobaltoxydul durch Einwirkung von zweifach-kohlens. Ammoniak; die Flüssigkeit färbt sich zuerst stark, wird aber nach Ausscheidung eines in Blättchen krystallisirenden Doppelsalzes und dem allmäligen Uebergang des letzteren in einfach-kohlens. Kobaltoxydul farblos; für das auf letztere Art dargestellte einfach-saure Salz stellt Deville die Formel 3 (CoO, CO_2) + 2 HO auf. — Von *Nickelverbindungen* wurden in ganz entsprechender Weise erhalten 2 (NiO, CO_2) + $KO, 2\ CO_2$ + 9 HO (vgl. S. 307) in hellgrünen Krystallen, anscheinend schief-rhombischen Prismen; $NiO, CO_2 + KO, CO_2 + 4\ HO$ in apfelgrünen glänzenden mikroscopischen Nadeln; $NiO, CO_2 + NaO, CO_2 + 10\ HO$ in kleinen Krystallen, anscheinend würfelähnlichen Rhomboëdern ($NiO, CO_2 + NaO, CO_2 + 4\ HO$ bildete sich nicht). Bei anhaltender Einwirkung des zweifach-kohlens.

Kohlens. Doppelsalze.

Natrons auf den Niederschlag von kohlens. Nickeloxydul, selbst bei 60 bis 70°, wird dieser anscheinend nicht verändert. — Die *Zinkverbindungen* ergaben weniger einfache Formeln; sie werden durch Wasser weniger leicht zersetzt, als die andern. Chlorzink gab mit anderthalbfach-kohlens. Kali nach längerer Zeit farblose glänzende Krystalle, deren Zusammensetzung Deville durch die Formel 3 (2 ZnO, CO_2) + 4 (KO, 2 CO_2) + 8 HO ausdrückt; mit anderthalbfach-kohlens. Natron kleine glänzende Krystalle (1), anscheinend Tetraëder und Octaëder, von der Zusammensetzung 8 (ZnO, CO_2) + 3 (NaO, CO_2) + 8 HO. — *Kupferverbindungen.* Salpeters. Kupferoxyd gab bei dem Zusatz zu zweifach-kohlens. Kali eine intensiv blaue Flüssigkeit, aus welcher sich einige Stunden später eine seidenartige Masse ausschied, deren Zusammensetzung Deville durch 5 CuO, 4 CO_2 + KO, CO_2 + 10 HO ausdrückt. Wird saure salpeters. Kupferoxydlösung zu natronhaltigem kohlens. Kali gesetzt, so bilden sich bei längerem Verweilen des Niederschlags in der Flüssigkeit einzelne Krystalle von kohlens. Kupferoxyd-Natron CuO, CO_2 + NaO, CO_2 + 3 HO (vgl. Struve's Resultate bei Kupfer); diese sind rhombische Prismen, deren stumpfe Kanten 123°14′ messen, und deren Enden mit vier auf die Prismakanten aufgesetzten Flächen zugespitzt sind. Dieselben Krystalle bilden sich bei Einwirkung von zweifach-kohlens. Natron auf zweifach-basisches kohlens. Kupferoxyd bei 40 bis 50°; zweifach-kohlens. Kali bewirkt unter denselben Umständen zwar die Lösung von etwas Kupfer, aber nicht die Bildung eines Doppelsalzes. Bei Einwirkung von einfach-kohlens. Natron auf zweifach-basisches kohlens. Kupferoxyd wird ein Theil des letzteren nach Deville zu einem braunen Pulver 8 CuO, CO_2 + 5 HO. — Eisenoxydul, Cadmiumoxyd, Bleioxyd und Silberoxyd ergaben keine kohlens. Doppelsalze.

(1) Deville hält diese Verbindung mit der schon von Wöhler (Pogg. Ann. XXVIII, 616) beobachteten für identisch.

Phosphor.

Donovan (1) hat die Bereitung des Phosphors besprochen. Er empfiehlt folgende Vorschriften. Auf 10 Pfund (englisch) verkleinerte Knochen nimmt man eine Mischung von 6 Pfund käuflicher Salpetersäure und 5 Gallonen Wasser, läfst einige Tage hindurch digeriren, fällt die von der organischen Substanz getrennte Flüssigkeit mit einer Lösung von 8 Pfund Bleizucker, wascht und trocknet den Niederschlag, erhitzt ihn zum Rothglühen, mischt ihn dann mit ¼ seines Gewichts an feinem Kohlenpulver oder Kienrufs, und destillirt das Gemenge aus geräumigen irdenen Retorten. Oder man nimmt auf 1 Pfund Hirschhornspähne eine Mischung von 17 Unzen käuflicher Salpetersäure und 1 Gallone Wasser, läfst 4 Stunden lang digeriren, fällt die Flüssigkeit mit der Lösung von 1¼ Pfund Bleizucker, und behandelt den Niederschlag wie vorher angegeben.

Schrötter (2) hat die im vorigen Jahresber. S. 262 besprochene Bestimmung des Aequivalentgewichts des Phosphors jetzt ausführlicher mitgetheilt. In 10 Versuchen, wo die Menge der aus amorphem Phosphor durch Verbrennung sich bildenden Phosphorsäure genau bestimmt wurde, erhielt er aus 1 Theil Phosphor 2,28783 bis 2,29300 Theile Phosphorsäure; im Mittel 2,289186. Daraus leitet sich das Aequivalentgewicht des Phosphors zu 31,060 bis 30,936 ab, im Mittel zu 31,027. Schrötter betrachtet 31 als die richtige Zahl.

Auch Jacquelain (3) hat sich an der Bestimmung des Aequivalentgewichts des Phosphors versucht. Aus Analysen des Chlorphosphors PCl_3, welche meist sich widersprechende Resultate ergaben, leitet er als den wahrscheinlichsten Werth für das Aequivalentgewicht dieses Körpers die Zahl 29,8 ab.

(1) Phil. Mag. [4] II, 202; J. pr. Chem. LIV, 103; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 804. — (2) Wien. Acad. Ber. VI, 58 (1851, Januar); J. pr. Chem. LIII, 435; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 890; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 202; Chem. Soc. Qu. J. IV, 223; Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 323. — (3) Compt. rend. XXXIII, 693; J. pr. Chem. LV, 203; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 132; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 203.

Nach de Vry (1) wirkt der amorphe Phosphor (2), selbst wenn einem Hund in der Menge von 3 Grm. gereicht, nicht giftig auf den Thierorganismus.

Phosphorsäure.

Ueber die Darstellung der Phosphorsäure durch Digeriren weifsgebrannter Knochen mit Schwefelsäure, Fällen der unreinen Phosphorsäure mit Bleizucker und Zerlegen des phosphors. Bleioxydes mittelst Schwefelsäure hat Roder (3) Mittheilungen gemacht.

Phosphorwasserstoff.

Bonet y Bonfill (4) fand Graham's Beobachtung, dafs das schwer entzündliche Phosphorwasserstoffgas durch Einwirkung einer Spur von salpetriger Säure (aus wenig Salpetersäure und dem absperrenden Quecksilber entwickelt) zu selbstentzündlichem wird, bestätigt; er ist der Ansicht, dafs beide Arten von Phosphorwasserstoffgas dieselbe Zusammensetzung haben, aber wohl den Phosphor in verschiedenen Modificationen in sich enthalten.

Schwefel.

Das Aequivalentgewicht des Schwefels ist durch H. Struve (5) in der Art bestimmt worden, dafs er eine gewogene Menge schwefels. Silberoxyds mittelst Wasserstoff reducirte, und das Gewicht des Silbers ermittelte. Er stellte 6 Versuche an, aus denen (Ag = 108 vorausgesetzt) sich das Aequivalentgewicht des Schwefels zu 15,970 bis 16,043, im Mittel geradezu = 16 ergab.

Brame hat mehrere Mittheilungen über die verschiedenen Zustände des Schwefels gemacht, wobei er sich auf seine Ansichten über einen eigenthümlichen Utricularzustand der Materie (6) stützt. In der ersten Mittheilung (7) spricht er aus, der Schwefel krystallisire bei dem Erstarren

(1) Pharm. J. Trans. X, 497. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 336; f. 1850, 261. — (3) Aus den Mittheilungen des Schweizer Apothekervereins, Jahrg. II, 81 in Pharm. Centr. 1851, 367. — (4) J. pr. Chem. LIV, 247. — (5) Aus Oefversigt af K. Vet. Acad. Förhandl. VI, 164 in Berzelius' Jahresber., fortgesetzt von Svanberg, XXX, 20; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 203; Ann. ch. phys. [3] XXXV, 116. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1849, 11. — (7) Compt. rend. XXXIII, 538; Instit. 1851, 371; J. pr. Chem. LV, 106; Pharm. Centr. 1851, 900.

Schwefel. in schiefen rhombischen Prismen nur dann, wenn ein Ueberschufs von flüssigem Schwefel zugegen sei, sonst bei dem Erstarren in gerade-rhombischen Pyramiden; durch feine Zertheilung des geschmolzenen Schwefels werde er zu Tröpfchen, welche durch Umkleidung mit einer festen Hülle in den Utricularzustand übergehen und bei zunehmender Dicke der Hülle zu gerade-rhombischen Krystallen werden; ein Uebergang des schief-rhombisch krystallisirten Schwefels in ein Aggregat von gerade-rhombischen Krystallen sei nicht nachgewiesen, wohl aber können letztere bei der Entstehung der ersteren schon in diesen eingeschlossen sein. — In einer zweiten Mittheilung (1) entwickelt er die Ansicht, dafs der s. g. glasartige amorphe Schwefel ein Aggregat kleiner gerade-rhombischer Krystalle sei; in einer dritten (2), dafs der weiche amorphe Schwefel aus Theilchen bestehe, die sich im Utricularzustande befinden; in einer vierten (3), dafs der Schwefel schon bei gewöhnlicher Temperatur Dämpfe bilde, welche durch die Einwirkung auf Silber nachweisbar seien, und dafs die Krystallisation des Schwefels im schief-rhombischen System nur etwas Zufälliges sei.

1 Theil Schwefel löst sich nach J. J. Pohl (4) bei 15° in 1926,7 absoluten Alkohols.

Fordos und Gélis (5) untersuchten die gelbe Substans, welche bei Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Chlorschwefel entsteht und von Gregory (6) als ein eigenthümlicher Schwefelstickstoff, etwa $S_{12}N$, von Soubeiran (7) indefs bereits als ein Gemenge von viel Schwefel mit wenig Schwefelstickstoff betrachtet worden war.

(1) Compt. rend. XXXIII, 579; Instit. 1851, 389; J. pr. Chem. LV, 106. — (2) Instit. 1851, 394. — (3) Instit. 1851, 421. — (4) Wien. Acad. Ber. VI, 600 (1851, Mai); J. pr. Chem. LVI, 221. — (5) Ann. ch. phys. [3] XXXII, 385; Compt. rend. XXXII, 380; Instit. 1851, 89; J. pr. Chem. LIII, 102; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 294; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 258. — (6) J. pharm. [2] XXI, 315; XXII, 301. — (7) J. pharm. [2] XXIV, 49; Berzelius' Jahresber. XVIII, 102. 175.

Schwefel.

Nach Gregory's Verfahren erhielten sie die gelbe Substanz mit allen von diesem Chemiker angegebenen Eigenschaften, aber bei Behandlung mit Schwefelkohlenstoff nahm dieser viel Schwefel, wenig von dem gewöhnlichen Schwefelstickstoff NS_2 (1) und manchmal einen in Schwefelkohlenstoff nur schwierig löslichen Körper ClS, 3 NS_2 (vgl. S. 325) auf. Das in Schwefelkohlenstoff Unlösliche erwiefs sich als reiner Schwefel. Dafs der rasch erkaltete Schwefel in Schwefelkohlenstoff theilweise unlöslich ist, hatte schon Ch. Deville (2) gefunden, und Schrötter (3) hatte beobachtet, dafs diese Eigenthümlichkeit dem durch anhaltendes starkes Erhitzen und rasche Abkühlung dargestellten amorphen Schwefel zukommt. Fordos und Gélis fanden, dafs diese Modification des Schwefels sich auch unter andern Umständen bildet, wo Einwirkung erhöhter Temperatur nicht statt hat; in dem Niederschlag, welcher durch Einwirkung von Salzsäure auf die Lösungen unterschwefligs. Salze oder durch die Einwirkung von schwefliger Säure auf Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser entsteht, ist davon enthalten. Der aus Mehrfach-Schwefelkalium durch Säuren abgeschiedene Schwefel hingegen enthält nur Spuren von dieser Modification, und der natürlich vorkommende krystallisirte wie der aus Schwefelwassern und unter ähnlichen Umständen durch langsame Zersetzung von Schwefelwasserstoff sich abscheidende ist vollständig in Schwefelkohlenstoff löslich. Die in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modification verliert diese Eigenschaft durch längeres Verweilen in siedendem Wasser nicht; sie scheint etwas schwieriger zu schmelzen, als gewöhnlicher Schwefel, schmilzt indefs doch bei anhaltender Erwärmung auf 110° bis 120°, und löst sich dann nach dem Erkalten vollständig in Schwefelkohlenstoff. — Auch E. Münster (4) beob-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 280 f. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 366. — (3) Daselbst. — (4) Aus Nyt Magazin for Naturvidenskaberne VI, 120 in J. Phys. Anal. I, 186; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 258.

Schwefel. achtete, dafs sich amorpher Schwefel ohne vorhergehende Schmelzung bilden kann. Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf rauchende Salpetersäure sich ausscheidender Schwefel war weich, knetbar, elastisch und hatte eine mehr röthlich gelbe Farbe als der Stangenschwefel; noch nach 8 Tagen war er etwas weich und elastisch, nach 14 Tagen aber nicht mehr von gewöhnlichem Stangenschwefel zu unterscheiden..

Schwefelsäure. Schenkel und Rieckher (1) haben ihre Erfahrungen über die Darstellung rectificirter Schwefelsäure mitgetheilt.

Schwefelmetalle. Sénarmont (2) hat dem schon im vorigen Jahresber., S. 266, über die Nachbildung natürlich vorkommender Schwefelmetalle Mitgetheilten Folgendes hinzugefügt. — Krystalle von *Zweifach-Schwefelarsen* (Realgar, AsS_2) werden erhalten durch Erhitzen von gepulvertem, künstlich dargestelltem (etwas überschüssigen Schwefel enthaltendem) Realgar mit einer Lösung von zweifach-kohlens. Natron in zugeschmolzenen Glasröhren auf etwa 150°; an den Wandungen der Glasröhre setzen sich Krystalle ab, deren Durchmesser bis zu ¼ Millimeter mifst und deren Form, Glanz, Durchsichtigkeit und Farbe der des natürlich vorkommenden Realgars entspricht; aufser den Krystallen scheidet sich auch ein pulveriger, Dreifach-Schwefelarsen enthaltender Niederschlag ab. Dreifach - Schwefelarsen (Auripigment) giebt bei gleicher Behandlung gleichfalls Krystalle von Zweifach-Schwefelarsen. — Auf nassem Wege dargestelltes *Dreifach-Schwefelantimon* wird, in reinem Wasser auf etwa 300° erhitzt, grau und metallähnlich aussehend, aber nie deutlich krystallinisch. Wird hingegen Schwefelantimon oder Goldschwefel SbS_5 mit einer Lösung von zweifach-kohlens. Natron auf 250° erhitzt, so erhält man Dreifach-Schwefelantimon (SbS_3) in mikroscopischen Prismen von den Eigenschaften des natürlichen Grauspiefsglanzerzes. —

(1) Jahrb. pr. Pharm. XXII, 84. — (2) In der S. 16 angef. Abhandl.

Auf nassem Wege gefälltes Schwefelwismuth löst sich bei 200° in einer Lösung von zweifach-kohlens. Natron nicht merklich; in einer Lösung von Schwefelkalium löst es sich hingegen, und scheidet an den Wandungen der Glasröhre Krystalle von *Dreifach-Schwefelwismuth* (Wismuthglanz, BiS_3) ab, welche dunkelgrau, metallglänzend und denen des Schwefelantimons sehr ähnlich sind. — *Halb-Schwefelkupfer* (Cu_2S) bildete sich, wenn ein Kupferoxydsalz bei Gegenwart von überschüssigem zweifach-kohlens. Natron und bei etwa 200° durch Schwefelkalium zersetzt wurde; es ist ein amorpher schwarzer Staub, der sich an der Luft nicht verändert und durch Salzsäure nicht angegriffen wird. Eine der Zusammensetzung des Kupferkieses Cu_2S, Fe_2S_3 entsprechende Verbindung wurde erhalten durch Zersetzung gemischter Lösungen von Eisenchlorür und Kupferchlorür durch eine unzureichende Menge von Mehrfach-Schwefelnatrium bei Gegenwart eines grofsen Ueberschusses von zweifach-kohlens. Natron und bei etwa 250°, und durch Entfernen der dem schwarzen Niederschlag beigemengten kohlens. Salze mittelst Salzsäure; es bleibt dann ein schwarzes, amorphes, an der Luft sich nicht veränderndes, durch Salzsäure nicht angreifbares Pulver, welches manchmal die angewendete Glasröhre metallisch gelb überzieht.

Sénarmont's Versuche zur Darstellung der Schwefelverbindungen von Eisen, Mangan u. a. im krystallinischen Zustand wurden bereits im vorigen Jahresber., S. 266 f., erwähnt. Er giebt jetzt an, dafs es ihm durch Auflösen von Schwefelmetallen in erwärmtem schwefelwasserstoffhaltigem Wasser (aufser dem a. a. Ort beschriebenen Mittel wendete er manchmal noch besondere Kunstgriffe an, mit Schwefelwasserstoff unter hohem Druck gesättigtes Wasser nebst etwas Schwefelmetall in Glasröhren einzuschmelzen) und Abkühlenlassen nur gelang, Schwefelzink und Schwefelblei in deutlichen Krystallen zu erhalten; undeutlich krystallinisch, aber körnig und metallglänzend, wurden so

Schwefelmetalle.

Eisenkies und Kupferkies erhalten; unbefriedigend waren die Resultate bei Schwefelsilber und Schwefelkupfer.

Schwefelarseneisen (Arsenikkies oder Mifspickel; FeAs + FeS_2) stellte Sénarmont dar, indem er Eisensalze durch Schwefelarsennatrium bei Gegenwart von überschüssigem zweifach-kohlens. Natron und bei 200 bis 300° fällte, oder indem er überschüssiges zweifach-kohlens. Natron auf kalt gefälltes Schwefelarseneisen bei derselben Temperatur einwirken liefs; es entstand ein eisengraues Pulver, welches selbst durch starke Salzsäure nicht angegriffen wurde; nur selten waren deutliche Krystalle bemerkbar, von der Form des natürlich vorkommenden Mifspickels. — Krystalle von *Arsen-Silberblende* (lichtem Rothgültigerz; 3 AgS, AsS_3) wurden erhalten durch Zersetzung eines Silbersalzes mittelst Schwefelarsennatrium bei Gegenwart von überschüssigem zweifach-kohlens. Natron und bei 250 bis 350°, oder durch Einwirkung einer Lösung von zweifach-kohlens. Natron auf kalt gefälltes Schwefelarsensilber bei derselben Temperatur; der röthliche, glänzende, sandartige Niederschlag hinterläfst, wenn durch Schlämmen etwas beigemengter Schwefel, Schwefelarsen und eine amorphe Substanz getrennt werden, rothe durchsichtige Krystalle von den Eigenschaften der natürlich vorkommenden Arsen-Silberblende. In entsprechender Weise wurde *Antimon-Silberblende* (dunkles Rothgültigerz; 3 AgS, SbS_3), und zwar in noch deutlicheren scalenoëdrischen Krystallen, erhalten.

Selen.

Schrötter (1) theilt mit, dafs nach seinen Versuchen das Aequivalentgewicht des Selens = 39,3 sei. Das Nähere über diese Versuche ist noch nicht bekannt geworden.

Hittorf (2) hat Untersuchungen über die Allotropie des Selens mitgetheilt. Wie schon Berzelius' Versuche anzeigten, erstarrt dieses bei raschem Erkalten amorph,

(1) Wien. Acad. Ber. VI, 214 (1851, Februar). — (2) Pogg. Ann. LXXXIV, 214; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 265; Pharm. Centr. 1852, 11.

Selen.

bei langsamem krystallinisch. Hittorf fand, dafs das krystallinische (körnige) Selen bei 217° schmilzt, ohne vorher zu erweichen; bei langsamem Erkalten bleibt die Masse noch unter dieser Temperatur flüssig, und erstarrt ganz allmälig zu amorphem Selen; hierbei zeigt ein hineintauchendes Thermometer niemals einen Stillstand oder eine Temperatur, wo die latente Schmelzwärme des Selens wieder frei würde. Das amorphe Selen beharrt bei gewöhnlicher Temperatur in diesem Zustand. Bei Erwärmung auf 80 bis 217° wird es krystallinisch, unter starker Wärmeentwickelung, am schnellsten zwischen 125 und 180°, und wenn gepulvert; wird amorphes Selen mit einem eingeschmolzenen Thermometer in einem Luftbad auf 125 bis 130° erwärmt, so steigt das Thermometer rasch auf 210 bis 215°. Das Selen, wie es im rothen fein zertheilten Zustand aus seleniger Säure durch schweflige Säure und andere reducirende Substanzen, aus der Lösung in Schwefelsäure durch Wasser gefällt wird, oder aus Selenwasserstoffwasser sich an der Luft absetzt, ist amorph, und zeigt gleichfalls bei Erwärmen die eben besprochene Wärmeentwickelung. Das aus Lösungen von Selenkalium und Selenammonium an der Luft sich absetzende Selen ist krystallinisch; Hittorf fand das spec. Gewicht von solchem = 4,808 bei 15°. Amorphes Selen leitet die Electricität nicht, krystallinisches weit besser, und sein Leitungsvermögen nimmt mit Erhöhung der Temperatur stark zu.

Jod.

Nach Lembert (1) ist Jod in verschiedenen Kalksteinen aus der Nähe von Lyon und von Montpellier enthalten. — Nach Chatin (2) enthält die atmosphärische Luft Jod; in 4000 Liter Luft zu Paris sei etwa $\frac{1}{500}$ Milligramm desselben. Die ausgeathmete Luft enthalte nur noch ¼ von dem Jodgehalt der eingeathmeten. Auch das Regen-

(1) J. pharm. [3] XIX, 240. — (2) Compt. rend. XXXII, 669; J. pharm. [3] XIX, 421; Instit. 1851, 145; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 229.

Jod. wasser enthalte Jod (10 Liter bis zu ¼ Milligramm), der Schnee weniger, auch der Thau etwas. — Nach Chatin (1) und nach Fourcault (2) fehlt das Jod fast ganz oder ganz in dem Trinkwasser der Gegenden, wo Kropf und Kretinismus heimisch sind, und nach dem Letzteren auch in der Luft solcher Gegenden.

Bechi (3) schlägt vor, das Jod aus jodhaltigen Mineralwassern so darzustellen, dafs man die Flüssigkeit mit einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure zur Zersetzung der Jodmetalle vermische und das Jod durch Behandlung der Flüssigkeit mit Kohle an diese binde; das Jod lasse sich der Kohle nicht durch Alkohol entziehen, wohl aber durch Kalilauge oder eine Lösung von schwefels. Eisenoxydul, welche Eisenoxydulhydrat suspendirt enthalte; die so gebildeten Jodverbindungen sollen dann weiter verarbeitet werden.

Nach Debauque (4) wird die Löslichkeit des Jods in Wasser durch etwas Gerbsäure erheblich vermehrt.

Besnou (5) hat vergleichende Versuche über das Verhalten des Jodkaliums, Bromkaliums und Chlorkaliums angestellt, wenn dieselben mit verschiedenen Salzen zusammengerieben, in wässeriger Lösung zusammengebracht oder damit gemengt erhitzt werden. Die Versuche ebenso wie die von ihm daran geknüpften allgemeinen Betrachtungen enthalten Nichts, was wir hier besonders hervorzuheben brauchten.

Brom. Marsson (6) fand in der Asche von Fucus vesiculosus einen sehr bedeutenden Bromgehalt, in 100 Th. Asche 0,682 Brom neben 0,031 Jod.

Chlor. Chlormetalle. Nach Sénarmont (7) zersetzen sich die wässerigen salzsauren Lösungen der Oxyde R_2O_3 und RO_2 bei starkem

(1) Compt. rend. XXXIII, 519. 529. 584. — (2) Compt. rend. XXXIII, 518. 544. — (3) J. pharm. [3] XX, 5; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 718. — (4) J. pharm. [3] XX, 84. — (5) Compt. rend. XXXIII, 128; Instit. 1851, 249; J. pr. Chem. LIV, 125; Pharm. Centr. 1851, 760. — (6) Arch. Pharm. [2] LXVI, 281. — (7) Compt. rend. XXXII, 762; Instit. 1851, 163; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 214; Pharm. Centr. 1851, 518.

Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren, und das Oxyd scheidet sich ab. So erhielt er Eisenoxyd, Chromoxyd, Titansäure und Zinnoxyd in wasserfreiem Zustande, nur das letztere mit schwachen Andeutungen von Krystallisation. Eine verdünnte saure Lösung von salzs. Thonerde, über 350° erhitzt, gab einen sandartigen Absatz mikroscopischer durchsichtiger Krystalle von wasserfreier Thonerde, von der Form, der Härte und dem Verhalten gegen Säuren, wie der natürlich vorkommende Korund zeigt; manchmal waren auch Krystalle von Thonerdehydrat mit den Eigenschaften des Diaspors beigemengt.

Chlormetalle.

Stickstoff.

Dumoulin (1) schlägt zur Bereitung von Stickgas vor, 100 Vol. atmosphärische Luft mit 42 Vol. Wasserstoff zu mischen, und die Mischung nach Entfernung der Kohlensäure mittelst Kali über Platinschwamm zu leiten, wo nach Vereinigung des Sauerstoffs mit dem zugesetzten Wasserstoff Stickgas übrig bleibt.

Nach Maumené (2) erhält man Stickgas leicht, aber mit Chlor gemengt, durch Erwärmung von salpeters. Ammoniak mit Chlorammonium ($2 [NH_4O, NO_5] + NH_4Cl = 5N + Cl + 12HO$). Nach dem Erwärmen bis zum Schmelzen des ersteren Salzes dauert die Reaction auch ohne weitere äufsere Erwärmung fort. Bei gröfseren Mengen der Salze kann die Zersetzung zu Explosionen Anlafs geben; die geschmolzene Masse wird teigig und bläht sich stark auf. Maumené räth, die Salze mit Sand zu mengen. Ein gutes Verhältnifs ist : 75 Grm. trocknes salpeters. Ammoniak, 25 Grm. trocknes Chlorammonium, 400 Grm. Sand; beim Erwärmen entwickeln sich ruhig 26 Liter Stickgas und 5 Liter Chlor.

Schwefelstickoxyd.

Durch Anzünden eines Gemenges von 1 Theil Schwefel auf 2¼ bis 3 Theile salpeters. Kali unter einer die äufsere Luft nicht vollständig abschliefsenden Glasglocke erhält

(1) Instit. 1851, 11. — (2) Compt. rend. XXXIII, 401; Instit. 1851, 330; J. pr. Chem. LIV, 99; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 267.

man nach Reinsch (1) Krystalle von schwefels. Stickoxyd, welche nach einiger Zeit die Wandung der Glocke überkleiden.

Salpetrige Säure.

Fritzsche hatte früher (2) angegeben, die reine salpetrige Säure bilde eine äufserst flüchtige, tief indigblaue Flüssigkeit. In neueren Versuchen (3) erhielt er aus concentrirter Salpetersäure, welche bei dem Gebrauch in einer galvanischen Batterie durch Bildung salpetriger Säure eine blaue Farbe angenommen hatte, durch vorsichtige Destillation und Condensation des Uebergehenden durch eine Mischung von Schnee und Kochsalz ein dunkelgrünes Destillat, und aus diesem durch mehrmalige Rectification bei möglichst niedriger Temperatur eine rein indigblaue Flüssigkeit. Zur Feststellung der Zusammensetzung der letzteren wurde ermittelt, wieviel übermangans. Kali zur Ueberführung eines bestimmten Gewichts der Flüssigkeit in Salpetersäure nöthig war, und es ergab sich so, dafs die Flüssigkeit mindestens 93,4 pC. salpetrige Säure enthielt; den Verlust erklärt Fritzsche durch die bei dieser Substanz unvermeidlichen Versuchsfehler, und betrachtet es als bewiesen, dafs die auf diese Art erhaltene indigblaue Flüssigkeit salpetrige Säure in so reinem Zustand sei, als sie darzustellen möglich ist.

Guinon (4) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs die mit salpetriger Säure beladene Schwefelsäure eine stark oxydirende und auf Farbstoffe eine entfärbende Wirkung ausübe. Ammoniakalische Cochenilletinctur zeigt nach ihm durch die augenblicklich eintretende Entfärbung noch einen Gehalt an $\frac{1}{1000}$ salpetriger Säure an.

Salpetersäure.

Bence Jones (5) hat seine Untersuchungen über die Umwandlung von Ammoniak in Salpetersäure bei dem

(1) Jahrb. pr. Pharm. XXIII, 147. — (2) J. pr. Chem. XIX, 179; XXII, 14. — (3) Petersb. Acad. Bull. IX, 193; J. pr. Chem. LIII, 86; im Ausz. J. pharm. [3] XXI, 228. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXXV, 144; Compt. rend. XXXII, 255; J. pr. Chem. LII, 364; Phil. Mag. [4] I, 432. — (5) Phil. Trans. f. 1851, P. II, 399; Ann. ch. phys. [3] XXXV, 176; im Ausz. Phil. Mag. [4] I, 420; Chem. Gaz. 1851, 139; Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 368; Instit. 1851, 231.

Uebergang in den Harn (1) ausführlicher mitgetheilt. Normaler Menschenharn enthielt keine Salpetersäure; nach dem Einnehmen von kohlens. Ammoniak, Ammoniakflüssigkeit, weins. Ammoniak, Chlorammonium oder Harnstoff enthielt der Harn Salpetersäure. Dieselbe liefs sich stets so nachweisen, dafs von dem mit reiner Schwefelsäure (1 Theil auf 8 bis 16 Theile Harn) versetzten Harn zwei Drittheile abdestillirt wurden, das Destillat mit etwas reinem kohlens. Kali versetzt und die durch Eindampfen concentrirte Flüssigkeit nach Price's Verfahren (vgl. analytische Chemie) mit etwas Jodkalium, Stärkekleister und verdünnter Salzsäure versetzt wurde; die Reaction mit Indigolösung erwies sich als weniger empfindlich. Als Jones alkoholische Ammoniakflüssigkeit verbrannte und die Verbrennungsproducte durch eine verdünnte Lösung von kohlens. Kali streichen liefs, fand sich in dieser gleichfalls Salpetersäure; Salpetersäurebildung wurde auch nachgewiesen bei der Verbrennung einer weingeistigen Harnstofflösung und einer weingeistigen Lösung von Caffeïn; ferner in geringer Menge bei andauernder Verbrennung von Weingeist, Wasserstoff, Kohlen, Wachslicht, gereinigtem Kohlengas in atmosphärischer Luft. Auch in dem Regenwasser liefs sich stets Salpetersäure nachweisen.

Salpetersäure.

Stickstoffboron.

Marignac (2) theilte mit, dafs auch nach seinen Untersuchungen das Stickstoffboron aus gleichviel Aequivalenten Boron und Stickstoff zusammengesetzt ist, wie dies Wöhler gefunden hatte (3). Das von Marignac untersuchte Stickstoffboron war nach Balmain's Vorschriften dargestellt worden, wurde indefs auch immer (wie bei Wöhler's Darstellungsweise) mit veränderlichen Mengen von Borsäure gemengt erhalten; alle Versuche, Verbindungen des Stickstoffborons mit Metallen zu erhalten, blieben erfolglos, wonach Balmain's Meinung, das Stickstoffboron sei dem Cyan analog, ungegründet ist.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 582. — (2) Arch. ph. nat. XVII, 159; Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 247. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 278.

Schwefelstickstoff.

Fordos und Gélis (1) haben Untersuchungen über den Schwefelstickstoff NS_2 und die Einwirkung des Ammoniaks auf Chlorschwefel mitgetheilt. Mehrere Resultate bezüglich des ersteren sind schon im vorigen Jahresber., S. 281, angeführt worden; Fordos und Gélis geben indefs in der neueren Mittheilung eine bessere Methode zur Darstellung dieser Substanz. Sie leiten Ammoniakgas in eine Lösung von Chlorschwefel (SCl) in dem 8- bis 10fachen Volum Schwefelkohlenstoff; es scheidet sich Chlorammonium ab und es bildet sich zugleich eine cochenillerothe Verbindung, die bei längerer Einwirkung von Ammoniakgas zu einem braunen Pulver wird. Auch dieses verschwindet bei längerer Einwirkung des Ammoniakgases wieder. Sobald dieses braune Pulver vollständig verschwunden ist, unterbricht man die Einwirkung. Bei dem Filtriren der nun orangegelben Flüssigkeit bleibt auf dem Filter ein Gemenge von Schwefelstickstoff (durch siedenden Schwefelkohlenstoff ausziehbar) und Chlorammonium; das Filtrat enthält Schwefel und Schwefelstickstoff, welcher letztere zuerst auskrystallisirt (2). Die von Soubeiran angegebene Reaction, mit einer verdünnten alkoholischen Kalilösung eine vorübergehende amethystrothe Färbung hervorzubringen, gehört nach Fordos und Gélis nicht dem reinen Schwefelstickstoff an; dieser giebt aber die Färbung, wenn er mit Schwefel gemengt ist, oder bei Einwirkung von Alkohol, welcher etwas alkalisches Schwefelmetall enthält.

Der Schwefelstickstoff vereinigt sich mit den Verbindungen von Chlor und Schwefel direct und in verschiedenen Verhältnissen. Reine Verbindungen erhält man indefs leichter bei Anwendung einer Lösung des Schwefelstickstoffs in Schwefelkohlenstoff. — Unter den Verbindungen

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXII, 389; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 260. — (2) Nach Nicklès' (Ann. ch. phys. [3] XXXII, 420) Angaben krystallisirt der Schwefelstickstoff in gerade-rhombischen Prismen von 89°10′, die durch Flächen zugespitzt sind, welche auf den Prismenflächen unter 139° aufgesetzt sind.

Schwefelstickstoff.

des Schwefelstickstoffs mit Chlorschwefel SCl scheidet sich ClS, NS_2 als körniger Niederschlag oder in kleinen Krystallen mit goldgelber Farbe bald ab, wenn eine solche Lösung von Schwefelstickstoff mit schwach überschüssigem Chlorschwefel versetzt wird; bei Zusatz von etwas mehr Schwefelstickstoff-Lösung geht die erst gebildete Verbindung in cochenillerothe Flocken, nach Fordos und Gélis' Vermuthung ClS, 2 NS_2, über, bei Zusatz von noch mehr Schwefelstickstoff endlich bildet sich an der Stelle dieser Flocken ein gelbes Pulver ClS, 3 NS_2. Die Verbindung ClS, NS_2 zersetzt sich an der Luft unter Ausstofsung von Chlorschwefel-Dämpfen; bei vorsichtiger Sublimation einer solchen oberflächlich zersetzten Substanz sublimirt die reine Verbindung zu schön orangegelben Nadeln, und ein Gemenge der beiden andern Verbindungen bleibt zurück. Die Verbindung ClS, 2 NS_2 zersetzt sich gleichfalls an der Luft; bei 100° wird sie zu der folgenden. Die Verbindung ClS, 3 NS_2 zersetzt sich nicht an der Luft und ist wenig löslich in Schwefelkohlenstoff; durch reines Wasser wird sie langsam unter Bildung einer blauen Substanz zersetzt, durch Mitwirkung von wenig Ammoniak augenblicklich; alkoholische Kalilösung färbt sie vorübergehend amethystroth; ein Gemenge dieser Verbindung mit Chlorammonium wurde früher als *chlorosulfate sulfo-azotique* beschrieben. — Mit Chlorschwefel S_2 Cl scheint der Schwefelstickstoff eine Reihe von drei entsprechenden Verbindungen zu bilden, deren Grenzglieder gleichfalls (indefs weniger rein) gelb sind, während das Mittelglied chocoladebraun ist.

Was die Bildung von Schwefelstickstoff durch Einwirkung von Ammoniakgas auf isolirten Chlorschwefel betrifft, haben Fordos und Gélis Untersuchungen angestellt, welche ihre früheren (im vorigen Jahresber. S. 281 besprochenen) Angaben bestätigen und vervollständigen. Auch bei dem behutsamsten Zuführen von Ammoniakgas zu Chlorschwefel SCl bildet sich von Anfang an keine einfache Verbindung zwischen beiden Substanzen, sondern Gemenge,

Schwefelstickstoff.

welche die eben beschriebenen Verbindungen von Chlorschwefel und Schwefelstickstoff enthalten :

$$5\ ClS + 4\ NH_3 = ClS,\ NS_2 + ClS_2 + 3\ NH_4Cl$$
$$\text{oder } 9\ ClS + 8\ NH_3 = ClS, 2\,NS_2 + 2\,ClS_2 + 6\ NH_4Cl;$$

das Endproduct dieser Einwirkung aber läfst sich darstellen :

$$3\ ClS + 4\ NH_3 = NS_2 + S + 3\ NH_4Cl.$$

Letzteres Gemenge aus Schwefelstickstoff, Schwefel und Chlorammonium ist die gelbe Substanz, welche als eine Verbindung $ClS, 2\,NH_3$ betrachtet wurde. Durch den Einflufs erhöhter Temperatur und von Feuchtigkeit sind ihr noch secundäre Zersetzungsproducte beigemengt. Wenn aus der gelben Substanz durch kalten Schwefelkohlenstoff der Schwefel mit wenig Schwefelstickstoff, und dann durch siedenden Schwefelkohlenstoff aller Schwefelstickstoff weggenommen wurde, bleibt ein Rückstand, der nicht reines Chlorammonium ist, sondern an Wasser auch eine schwefelhaltige Substanz (nach Fordos und Gélis' Vermuthung die von H. Rose untersuchte Verbindung $NH_3, 2\,SO_2$) abgiebt, wobei Schwefel zurückbleibt, der in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist (vgl. S. 315). — Bei Anwendung von Chlorschwefel ClS_2 sind die Vorgänge durch Einwirkung von Ammoniakgas ganz entsprechend und das Endresultat ganz dasselbe, mit dem einzigen Unterschied, dafs dann mehr Schwefel frei wird.

Ueber Gregory's s. g. Schwefelstickstoff vgl. S. 314.

S. g. Jodstickstoff.

J. H. Gladstone (1) hat die gewöhnlich als Jodstickstoff bezeichnete explodirende Substanz untersucht, und die von Bineau (2) dafür aufgestellte Formel NHJ_2 bestätigt gefunden. Die Verbindung wurde durch Zersetzung einer alkoholischen Jodlösung mittelst überschüssigen Ammoniaks bereitet, und das hierbei gebildete schwarze Pulver durch Uebergiefsen mit destillirtem Wasser und Decantiren ausgewaschen; bei dieser Zersetzung wird unerheblich mehr

(1) Chem. Soc. Qu. J. IV, 34; Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 234; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 683. — (2) Ann. ch. phys. [3] XV, 71; Berzelius' Jahresber. XXVI, 144.

als die Hälfte des angewendeten Jods zu Jodammonium, auch eine Spur von Jodsäure bildet sich dabei. Die Zersetzung der Verbindung durch reines Wasser wird verlangsamt durch Zusatz von Ammoniak, beschleunigt durch Kali und durch Säuren. Durch Zersetzung der Verbindung mittelst Schwefelwasserstoff, wo unter Abscheidung von Schwefel nur Ammoniak und Jodwasserstoff gebildet werden, und Bestimmung der Mengenverhältnisse der beiden letzteren Producte fand Gladstone, dafs in der Verbindung auf 1 Aeq. Stickstoff 2 Aeq. Jod enthalten sind. Durch Zersetzung der Verbindung mittelst schwefliger Säure in Wasser, wo (wenn die Temperatur nicht allzuhoch gesteigert wird) ohne Gasentwicklung Ammoniak, Jodwasserstoff und Schwefelsäure gebildet werden, und Bestimmung des Mengenverhältnisses dieser Zersetzungsproducte fand Gladstone weiter, dafs hierbei auf 1 Aeq. Ammoniak und 2 Aeq. Jodwasserstoff 4 Aeq. Schwefelsäure kommen, und somit die explodirende Verbindung 1 Aeq. Wasserstoff enthält ($NHJ_2 + 4\ SO_2 + 4\ HO = NH_3 + 2\ JH + 4\ SO_3$). Die rothe Lösung dieser Verbindung in Salzsäure betrachtet Gladstone als Chlorammonium und Chlorjod enthaltend ($NHJ_2 + 3\ ClH = NH_4Cl + 2\ JCl$). Die Lösung hinterläfst bei dem Verdampfen im Wasserbad einen festen gelblichen Körper, welcher in Wasser oder Alkohol löslich ist und fast neutral reagirt; auf Zusatz von Kali oder Barytwasser scheidet sich die schwarze Verbindung wieder aus. — Mit Rücksicht auf die Zusammensetzung NHJ_2 schlägt Gladstone für diese Verbindung die Bezeichnung *Jodimid* vor. Er theilt noch eine Beobachtung Playfair's mit, wonach diese Verbindung auch durch Zusatz einer Lösung von unterchlorigs. Kalk zu Jodammoniumlösung entsteht, und erklärt diese Bildungsweise durch das Schema $2\ (CaO, ClO) + 2\ NH_4J = NHJ_2 + 2\ CaCl + 4\ HO + NH_3$; er überzeugte sich, dafs hierbei wirklich Ammoniak frei wird.

S. g. Jodstickstoff.

Atmosphärische Luft.

Lewy (1) hat die allgemeineren Resultate einer gröfseren Anzahl von Analysen mitgetheilt, welche er mittelst des Regnault'schen Eudiometers mit Luft angestellt hat, die über dem atlantischen Ocean und in Südamerika gesammelt wurde. Das Mittel der Analysen von Luftproben von 11 Orten in Neu-Granada (a) ergiebt im Allgemeinen dieselbe Zusammensetzung wie die für Luft in Europa gefundene. In Neu-Granada ergab die Luft während der trocknen Jahreszeit etwas mehr Sauerstoff und Kohlensäure als während der nassen; das Mittel vieler Analysen für Luft von Bogota in der nassen Jahreszeit ist durch A, in der trocknen Jahreszeit durch B angegeben, die am stärksten abweichenden Analysen durch I (nasse Jahreszeit) und II (trockene Jahreszeit). Die Luft in Neu-Granada zeigt manchmal, durch den Einflufs von Vulkanen oder ausgedehnter Brände, sehr erhöhten Kohlensäuregehalt, bis zu 49 Vol. in 10000 Vol. Luft, wo dann der Sauerstoffgehalt bis zu 2033,075 Vol. verringert sein kann. Die schon früher (2) angezeigte Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Seeluft bei Tag und bei Nacht hebt Lewy hier nochmals hervor.

	In 10000 Vol. Luft :		
	Kohlensäure	Sauerstoff	Stickstoff
a	4,008	2101,425	7894,567
A	3,822	2099,542	7896,636
B	4,573	2102,195	7893,232
I	3,609	2099,032	7897,359
II	5,043	2103,199	7891,758

Mène hat Versuche über den Kohlensäuregehalt der Luft angestellt. Zuerst (3) wollte er denselben für verschiedene Höhen ermitteln, und liefs am Pantheon zu Paris in verschiedenen Höhen getrocknete Luft mittelst eines Aspirators durch Kalilösung streichen, deren Gewichtszu-

(1) Compt. rend. XXXIII, 345; Instit. 1851, 318; J. pr. Chem. LIV, 249; Pharm. Centr. 1851, 803; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 227; die ausführliche Abhandlung mit den einzelnen Analysen Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 5. — (2) Jahresber. f. 1850, 289. — (3) Laur. u. Gerh. C. R. 1851, 179; im Ausz. Compt. rend. XXXIII, 39; Instit. 1851, 226.

nahme er als Maſs des Kohlensäuregehalts betrachtete; er glaubte so eine Abnahme des Kohlensäuregehalts mit der Höhe zu finden, erhielt aber ganz unwahrscheinliche Zahlen, z. B. Kohlensäuregehalt bis zu 0,6 Volumprocent an der Erdoberfläche. — Später (1) hielt er es für besser, die Luft mittelst eines Aspirators durch Kalilösung streichen zu lassen, und den Kohlensäuregehalt der letzteren vor und nach dem Versuch durch Titriren (Färben mit etwas Lackmustinktur, Zusatz von Säure bis weinrothe und dann wieder bis zwiebelrothe Färbung eintritt, und Berechnung des Kohlensäuregehalts aus der Differenz der bei diesen zwei Momenten verbrauchten Mengen Säure) zu bestimmen. Nach dieser Methode erhielt er den Kohlensäuregehalt für Luft aus der Nähe der Erdoberfläche zu 0,01 bis 0,04 Volumprocenten, aber durchweg viel kleinere Zahlen als nach der ersten Methode, was er der Schwierigkeit, bei dieser die Luft vollständig zu trocknen, zuschreibt.

J. F. Heller (2) gab an, in der Luft sei *stets* Salpetersäure enthalten; mit kohlens. Kali oder Natron getränktes Papier enthalte nach längerem Verweilen an der Luft salpeters. Salz; jedes Hagelkorn und jedes Regenwasser enthalte Salpetersäure. Eine Commission der Gesellschaft der Aerzte zu Wien fand indeſs Heller's Angaben nicht bestätigt. — Nach Schönbein's (3) Ansicht beweist die theilweise Umänderung von kohlens. Alkali, welches der Luft lange ausgesetzt ist, zu salpeters. Salz nicht die Anwesenheit freier Salpetersäure in der Luft, sondern das in der Luft enthaltene Ozon oxydire bei Gegenwart kräftiger Salzbasen den Stickstoff zu Salpetersäure. Doch könne

(1) Compt. rend. XXXIII, 222; Instit. 1851, 274; Pharm. Centr. 1851, 779. — (2) Aus Zeitschr. der Gesellsch. d. Aerzte zu Wien, 1851, VII, 9 in Schmidt's Jahrb. d. gesammten Medicin LXXIII, 3. — (3) Henle u. Pfeufer's Zeitschr. f. rationelle Medicin, neue Folge, I, 400; J. pr. Chem. LV, 14. Die physiologischen Wirkungen des in der Atmosphäre durch Luftelectricität gebildeten Ozons hat Schönbein besprochen in Arch. ph. nat. XVIII, 194; Henle und Pfeufer's Zeitschr. f. rat. Med., neue Folge, I, 384.

Atmosphärische Luft.

allerdings die atmosphärische Luft einige Salpetersäure enthalten.

Lassaigne (1) überzeugte sich, dafs die Luft mitten in einem Garten Ammoniak enthielt; Salzsäure bildete bei mehrtägigem Verweilen darin Chlorammonium. Mène (2) fand Ammoniak in Hagelkörnern (er erhielt 2,78 Grm. Chlorammonium aus etwa 800 Grm. Hagel), nebst Spuren von organischer Substanz. Meyrac (3) fand gleichfalls Ammoniak und Spuren organischer Substanz in Regen- oder Schneewasser.

Ammoniaksalze.

1 Theil salpeters. Ammoniak löst sich nach J. J. Pohl (4) bei 25° in 2,293 Weingeist von 66,8 Gewichtsprocenten; 1 Theil schwefels. Ammoniak in 217,4 Weingeist von derselben Stärke.

Kalium.

Maresca und Donny (5) haben die Methode der Kaliumbereitung zu verbessern gesucht. Sie rathen, einen kleinen Recipienten anzuwenden und die Condensation des Kaliums möglichst in diesem, nicht in der Verbindungsröhre zwischen der Retorte und dem Recipienten, vor sich gehen zu lassen; auch sich von der Menge Kohle in dem verkohlten Weinstein direct zu vergewissern, um bei unrichtigem Verhältnifs zwischen Kohle und kohlens. Kali dieses verbessern zu können.

Kalisalze.

1 Theil broms. Kali löst sich nach J. J. Pohl (6) bei 17°,1 in 17,15 Wasser; 1 Theil chlors. Kali löst sich nach demselben (7) bei 16° in 120 Weingeist von 77,1 Gewichtsprocenten.

(1) Compt. rend. XXXII, 940; J. pr. Chem. LIII, 499; Pharm. Centr. 1851, 623. — (2) Compt. rend. XXXII, 770; im Ausz. Pogg. Ann. LXXXIV, 284. — (3) Compt. rend. XXXII, 913; Instit. 1851, 203; Pharm. Centr. 1851, 560. — (4) Wien. Acad. Ber. VI, 599 (Mai 1851); J. pr. Chem. LVI, 219. — (5) Instit. 1851, 422; ausführlich in Mémoires de l'académie de Belgique, XVI; Ann. ch. phys. [3] XXXV, 147. — (6) Wien. Acad. Ber. VI, 595 (1851, Mai); J. pr. Chem. LVI, 215. — (7) Wien. Acad. Ber. VI, 600 (1851, Mai); J. pr. Chem. LVI, 220.

Kalisalze.

Hutstein (1) beschrieb die Darstellung gröfserer Mengen von überchlors. Kali durch Erhitzen von chlors. Kali, bis die breiartig gewordene Masse Krusten bildet, Ausziehen mit Wasser und Umkrystallisiren des Rückstandes. 88 Wasser von 10° lösen nach ihm 1 Theil dieses Salzes, 100 Theile siedendes Wasser 18,13 Theile.

Natrium. Kohlens. Natron.

Hinsichtlich der im vorigen Jahresber., S. 293, erwähnten neuen Verbindungen von einfach-kohlens. Natron mit Wasser hat Jacquelain (2) jetzt mitgetheilt, dafs die bei — 20° gebildeten Krystalle die Zusammensetzung NaO, CO_2 + 15 HO haben; durch Trocknen im luftleeren Raum wird die Zusammensetzung die des bei höherer Temperatur krystallisirten kohlens. Natrons, NaO, CO_2 + 10 HO. Durch wiederholtes Umkrystallisiren eines kohlens. Natrons, dessen erste Lösung etwas zweifach-kohlens. Salz enthielt, bereitete Jacquelain einmal Krystalle, nach deren Analyse er die Formel NaO, CO_2 + 9 HO aufstellt. Hinsichtlich seiner Angaben über die leichte Zersetzbarkeit des einfach-kohlens. Natrons vgl. den vorigen Jahresber. S. 294, und S. 300 und 336 des vorliegenden.

Loewel (3) hat seine Untersuchungen über die Uebersättigung von Salzlösungen (4) fortgesetzt, und in dieser neuen Mittheilung hauptsächlich die übersättigten Lösungen von einfach-kohlens. Natron untersucht. Auch für diese findet er, dafs sie ein an Krystallwasser ärmeres aber stärker lösliches Salz enthalten, als NaO, CO_2 + 10 HO, das gewöhnliche krystallisirte kohlens. Natron, ist. Aber er fand, dafs es zwei solcher löslicheren Salze giebt, welche in übersättigten Lösungen von kohlens. Natron enthalten sein können; beide Salze haben die Zusammensetzung NaO, CO_2 + 7 HO, aber ungleiche Löslichkeit. Das eine, von

(1) Arch. Pharm. [2] LXV, 159. — (2) In der S. 300 angef. Abhandl. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXXIII, 334; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 229; kürzere Anzeige der Resultate Compt. rend. XXXII, 907; Pharm. Centr. 1851, 535. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1850, 294.

Kohlens. Natron.

ihm als Salz *a* bezeichnet, bildet anscheinend rhomboëdrische Krystalle; das andere, Salz *b*, bildet quadratische Tafeln oder niedrige Prismen. Diese beiden Salze ziehen mit grofser Begierde Wasser an, und lassen sich durchsichtig und mit dem ihnen eigentlich zukommenden Wassergehalt nur nach dem Verfahren erhalten, welches S. 334 für die Darstellung des in übersättigten Lösungen von schwefels. Natron enthaltenen Salzes angegeben ist. Das Salz *b* wurde schon von Thomson beobachtet, ihm aber ein Gehalt an 8 HO zugeschrieben. Ob sich aus Auflösungen die gewöhnlichen Krystalle von kohlens. Natron, NaO, CO_2 + 10 HO, oder die an Wasser ärmeren bilden, hängt nicht, wie bisher angenommen wurde, von der Temperatur ab, bei welcher die Krystallisation geschieht, sondern in s. g. übersättigten Lösungen, welche diesen Zustand beibehalten, bilden sich die letzteren, in nicht übersättigten oder aus übersättigten im Augenblick, wo dieser eigenthümliche Zustand aufhört, die ersteren. — Eine heifs bereitete Lösung von kohlens. Natron in Wasser, siedendheifs in Glasröhren eingeschmolzen oder in Glaskolben fest verschlossen, bleibt bei gewöhnlicher Temperatur und oft selbst bei einigen Graden unter 0° lange übersättigt und setzt keine Krystalle ab; schon die Erschwerung des Luftwechsels an der Oberfläche der Flüssigkeit (Bedecken der mit heifser Lösung gefüllten Schalen oder Kolben mit einer Glasglocke oder einem losen Deckel) reicht oft hin, die Lösung übersättigt werden zu lassen, so dafs sich bei gewöhnlicher Temperatur lange keine Krystalle bilden. Bei freiem Zutritt von Luft zu der Lösung erstarrt diese von der Oberfläche aus rasch und unter Wärmeentwicklung. Durchleiten eines electrischen Stroms durch eine übersättigte Lösung bewirkt keine Aenderung in diesem Zustand. — Aus einer siedend gesättigten, etwas überschüssiges festes Salz enthaltenden Lösung, die in einem gleich nach Aufhören des Siedens verschlossenen Glaskolben enthalten ist, scheidet sich bei Erkalten auf 25 bis 18° lange Zeit hindurch Nichts ab; bei Erkalten

unter 8° bildet sich meistens das Salz mit 7 HO *b*; bei Erkalten auf 16 bis 10° scheidet sich Salz mit 7 HO *a* ab, welches sich bei 21 bis 22° wieder löst, bei Erkalten auf 19° wieder bildet, bei Erkalten auf 10 bis 4° undurchsichtig wird und in Salz *b* übergeht. Nach stärkerem Erkalten und längerer Zeit, wenn der übersättigte Zustand aufhört, wird Alles zu einer Salzmasse von Krystallen des gewöhnlichen wasserhaltigen kohlens. Natrons, NaO, CO_2 + 10 HO. Die beiden Salze mit 7 HO sind bei weitem (aber ungleich) löslicher in Wasser als das gewöhnliche Salz mit 10 HO; auf dem Gehalt an ersteren beruht das s. g. Uebersättigtsein, auf dem Uebergang der ersteren in das letztere unter dem Einflufs von Luft o. a. die plötzliche Ausscheidung von Salz bei dem Aufhören des Uebersättigtseins. Nach Loewel sind in gesättigten Lösungen A von NaO, CO_2 + 10 HO, B von NaO, CO_2 + 7 HO *b*, C von NaO, CO_2 + 7 HO *a* auf 100 Theile Wasser folgende Mengen wasserfreien kohlens. Natrons enthalten:

Kohlens. Natron.

bei	0°	10°	15°	20°	25°	30°	38°	104°
A	7,0	12,1	16,2	21,7	28,5	37,2	51,7	45,5
B	20,4	26,3	29,6	33,6	38,1	43,5	—	—
C	31,9	37,9	41,6	45,8	—	—	—	—

Es zeigt hiernach auch das kohlens. Natron ein Maximum der Löslichkeit (gröfsere bei 38° als bei 104°). — Das bei dem Verdampfen von Wasser aus einer siedenden gesättigten Lösung von kohlens. Natron sich ausscheidende Salz enthält nach Loewel 1 HO. Dieses Salz bildet sich auch nach ihm als krystallinisches Pulver bei dem Schmelzen des gewöhnlichen krystallisirten kohlens. Natrons; wird das Gefäfs gleich nach dem Siedenlassen verschlossen, so tritt beim Abkühlen auf 25 bis 18° keine Krystallisation ein, beim Abkühlen auf 16 bis 12° setzt sich auf dem Salz mit 1 HO Salz mit 7 HO *a* ab, oft aber auch, und namentlich bei niedrigeren Temperaturen, Salz mit 7 HO *b*.

Schwefels. Natron.

Dafs das aus übersättigten und in diesem Zustand bleibenden Lösungen von schwefels. Natron sich abscheidende

Schwefels. Natron.

Salz nicht 8 sondern 7 At. Wasser enthalte (1), fand Loewel jetzt bestätigt. Er erhielt die Krystalle desselben frei von angezogenem Wasser am besten so, dafs er 22 Th. Glaubersalz in 10 Th. Wasser bei Siedehitze löste, den Kolben gleich nach dem Sieden mittelst eines Korkes schlofs, durch welchen zwei umgebogene Glasröhren gingen, und nach dem Abkühlen und Absetzen von Krystallen des minder gewässerten Salzes den übrigen Raum des Kolbens mit 36 grädigem, vorher auf 40° erwärmtem Weingeist füllte, welcher in Zeit einiger Tage das Wasser der Lösung vollständig aufnahm, so dafs die Krystalle vollkommen durchsichtig sich in weingeistiger Flüssigkeit befanden; nach dem Herausnehmen aus dieser wurden sie sogleich zwischen Fliefspapier geprefst und analysirt.

Gostynski (2) und Selmi (3) haben die Ansicht ausgesprochen, die Salzausscheidung aus übersättigten Lösungen von schwefels. Natron durch die Einwirkung der Luft beruhe darauf, dafs diese der Lösung an der Oberfläche Wasser entziehe und so hier die Krystallisation einleite. Loewel (4) zeigte mit Erinnerung an seine früheren Versuche, dafs diese Erklärung unzulässig ist, insofern übersättigte Lösungen unter einer Glocke über Aetzkalk oder Chlorcalcium in diesem Zustand verbleiben, obgleich aus ihnen Wasser verdunstet und sie selbst bis zum Anschiefsen von $NaO, SO_3 + 7 HO$ concentrirt werden.

Salpeters. Natron.

1 Theil salpeters. Natron löst sich nach J. J. Pohl (5) bei 26°,0 in 4,71 Weingeist von 61,4 Gewichtsprocenten.

Chlornatrium.

Nach Versuchen von Fehling (6) löst sich das reine Chlornatrium allerdings bei Siedehitze reichlicher in Wasser, als bei gewöhnlicher Temperatur. 100 Wasser von 12° lösen 35,91 reines wasserfreies Chlornatrium. Wird eine concen-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 294. — (2) Compt. rend. XXXII, 717 u. 816; Instit. 1851, 204; J. Phys. Ausl. II, 376; Pharm. Centr. 1851, 543. — (3) Compt. rend. XXXII, 909. — (4) Compt. rend. XXXIII, 10. — (5) Wien. Acad. Ber. VI, 600 (1851, Mai); J. pr. Chem. LVI, 220. — (6) Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 382.

trirte Chlornatriumlösung mit überschüssigem Salze gekocht und siedend filtrirt, so krystallisiren beim Erkalten schön glänzende durchsichtige Säulen, welche in der Flüssigkeit selbst bald trübe werden und zerfallen, und dann die gewöhnliche Form annehmen. Durch Untersuchung der Lösung, welche siedend durch ein im Wasserbadtrichter bei 100° erhaltenes Filtrum filtrirt war und wobei kein Wasser verdampfen konnte, fand Fehling, dafs darin auf 100 Theile Wasser 39,92 Chlornatrium enthalten sind.

Chlornatrium.

Baryum.

Aus zwei wohlübereinstimmenden Versuchen, wieviel schwefels. Baryt durch ein bestimmtes Gewicht Chlorbaryum gebildet wird, folgert H. Struve (1) (mit Zugrundelegung von S = 16 und Cl = 35,4624) das Aequivalentgewicht des Baryums = 68,13.

Baryumhyperoxyd.

Ueber die Bildung von Baryumhyperoxyd vgl. S. 295 ff. Nach Wöhler (2) wird Baryumhyperoxyd, in einem raschen Strom von Kohlenoxydgas über einer grofsen Spirituslampe erhitzt, weifsglühend, indem zugleich an seiner Oberfläche kleine weifse Flammen hervorbrechen, die wohl auf der Entwickelung von Sauerstoffgas aus noch unzersetztem Hyperoxyd beruhen. Eine ähnliche, aber noch intensivere und glänzendere Verbrennungserscheinung zeigt das Hyperoxyd beim Erhitzen in schwefligs. Gas.

Kohlens. Baryt.

Jacquelain (3) hat die Resultate einiger Versuche mitgetheilt, welche er über den zersetzenden Einflufs des Wasserdampfs auf rothglühenden kohlens. Baryt, der in verschiedenen Verhältnissen mit kohlens. Kalk und Kohle gemengt war, angestellt hat. Er fand, was schon frühere Beobachtungen gelehrt hatten, dafs unter diesen Umständen Kohlensäure aus dem kohlens. Baryt ausgetrieben wird.

(1) Aus Oefversigt af K. Vet. Acad. Förhandl. VI, 165 in Berzelius' Jahresber., fortges. v. Svanberg, XXX, 45; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 204; Ann. ch. phys. [3] XXXV, 117. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 125. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXXII, 421; J. pr. Chem. LIV, 11; im Ausz. Compt. rend. XXXII, 877; Instit. 1851, 193; Pharm. Centr. 1851, 534; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 241.

Kohlens. Baryt.

Jacquelain empfiehlt, den Aetzbaryt durch Einwirkung von Wasserdampf auf ein solches Gemenge und Ausziehen mit Wasser darzustellen. — Ein Gemenge von 65 Grm. kohlens. Natron und 250 Grm. kohlens. Kalk wurde unter denselben Umständen vollständig zersetzt, und Natronhydrat gebildet.

Schwefels. Baryt.

Nach Sénarmont (1) löst sich frisch gefällter schwefels. Baryt, mit einer Lösung von zweifach-kohlens. Natron oder mit verdünnter Salzsäure in eine Glasröhre eingeschlossen und während 60 Stunden auf etwa 250° erhitzt, etwas auf, und scheidet sich dann an der Röhrenwandung in mikroscopischen Krystallen ab, deren Form der des Schwerpaths entspricht. In reinem Wasser oder einer Lösung von Schwefelnatrium löst sich der schwefels. Baryt unter denselben Umständen nicht bemerkbar.

Calcium. Kalk.

Pelouze (2) hat mehrere neue Verbindungen des Kalkes untersucht. — Fällt man die Mischung der Lösungen von 1 Aeq. Eisenchlorid und 4 Aeq. Chlorcalcium durch überschüssiges Kali, so entsteht ein gelblicher Niederschlag, welcher allmälig (beim Erhitzen mit der Flüssigkeit zum Sieden sogleich) weifs wird, und auf 1 Aeq. Eisenoxyd 4 Aeq. Kalk enthält, vielleicht auch chemisch gebundenes Wasser (was sich nicht bestimmen liefs, da die Verbindung sich kaum ohne theilweise Zersetzung trocknen läfst), aber kein Kali. Vor dem Zutritt der Luft geschützt bleibt die Verbindung weifs; sie ist in reinem Wasser und in Zuckerlösung unlöslich, kann mit Kalilösung ohne Zersetzung gekocht werden, wird aber schon durch die schwächsten Säuren zersetzt. Bei dem Fällen von Eisenchlorid und weniger Chlorcalcium bleibt der Niederschlag durch beigemengtes unverbundenes Eisenoxyd gefärbt; bei

(1) In der S. 16 angef. Abhandl. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXIII, 5; Compt. rend. XXXIII, 58; Instit. 1851, 233; Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 228; J. pr. Chem. LIV, 3; Dingl. pol. J. CXXII, 137; Pharm. Centr. 1851, 616.

Kalk.

dem Fällen von Eisenchlorid und mehr Chlorcalcium fällt die Verbindung mit unverbundenem Kalk gemengt nieder, welcher letztere durch Zuckerlösung ausgezogen werden kann. — Durch Fällen einer Flüssigkeit, welche auf 1 Aeq. Chromalaun 2 oder mehr Aeq. Kalk enthält, mit überschüssigem Kali wird alles Chromoxyd mit Kalk verbunden niedergeschlagen. Die so entstehende grüne, etwas gelatinöse Verbindung enthält auf 1 Aeq. Chromoxyd 2 Aeq. Kalk, beigemengter überschüssiger Kalk wird durch Zuckerlösung ausgezogen (bei Fällung mit Ammoniak wird die Verbindung ohne Beimengung von überschüssigem Kalk niedergeschlagen); sie ist unlöslich in reinem Wasser und in Lösungen von ätzenden Alkalien, wird durch freie Kohlensäure und kohlens. Alkalien langsamer zersetzt als die Eisenoxydverbindung, kann aber auch nicht ohne theilweise Zersetzung getrocknet werden; bei dem Erhitzen an der Luft wird sie schon weit unter der Rothglühhitze zu chroms. Kalk. Wird eine Lösung von 1 Aeq. Chromalaun und weniger als 2 Aeq. Kalk durch Kali gefällt, so entsteht ein Niederschlag, welcher in einem Ueberschufs des Fällungsmittels vollständig löslich ist. — Kalk ist in Kali- oder Natronlösung unlöslich, so dafs Kalkwasser mit einer Aetzkalilösung auch bei Abwesenheit von Kohlensäure stets einen Niederschlag geben mufs (1). Wird Kalkhydrat mit kohlensäurehaltiger Ammoniakflüssigkeit geschüttelt, so tritt alle Kohlensäure an den Kalk, aber etwas Kalk löst sich in der Ammoniakflüssigkeit auf. — Durch Fällen einer Mischung der Lösungen von 2 Theilen Alaun und 10 Theilen Kalihydrat mit Chlorcalcium erhält man einen gallertartigen Niederschlag von Thonerde-Kalk, in welchem alle Thonerde enthalten ist. Bei Zusatz von Chlorcalcium zu einer Mischung von ätzendem und kiesels. Kali wird alle Kieselsäure mit Kalk verbunden niedergeschlagen. Bei Zusatz von Chlorcalcium zu

(1) Wittstein (Vierteljahrsschr. f. pr. Pharm. I, 275) erinnert daran, dafs er bereits früher hierauf aufmerksam gemacht habe.

der Mischung der Lösungen von Alaun und kiesels. Kali mit überschüssigem Aetzkali wird alle Thonerde und alle Kieselerde in Verbindung mit Kalk gefällt.

Fluorcalcium. Wird frisch gefälltes gelatinöses Fluorcalcium mit einer Lösung von zweifach-kohlens. Natron und einer zur Neutralisirung des letzteren unzureichenden Menge Salzsäure (welche in eine Glaskugel eingeschlossen eingeführt wird) in eine Glasröhre eingeschmolzen und während etwa 60 Stunden auf 250° erhitzt, so zeigt es sich, nach Sénarmont (1), dann in ein weifses sandartiges Pulver verwandelt, bestehend aus durchsichtigen Octaëdern mit abgestumpften Ecken.

Magnesium. Wöhler (2) macht darauf aufmerksam, dafs das Magnesium ein flüchtiges Metall sein müsse, da es an der Luft erhitzt mit weifser Flamme, wie Zink, und unter Bildung eines weifsen Dampfes von Magnesia verbrennt.

Hinsichtlich der im vorigen Jahresbericht, S. 299 und 300, erwähnten Angaben Jacquelain's über das Atomgewicht der Magnesia und neue Verbindungen der kohlens. und der schwefels. Magnesia mit Wasser, ist aus den inzwischen veröffentlichten ausführlicheren Mittheilungen (3) Folgendes nachzutragen. Das Atomgewicht der Magnesia = 20,2 leitet er ab aus der Analyse der wasserfreien schwefels. Magnesia, erhalten durch Glühen der mit Schwefelsäure versetzten krystallisirten. — Für die Niederschläge aus schwefels. Magnesia durch kohlens. Natron giebt er nach mehreren Analysen die Formeln $5\,MgO, 4\,CO_2 + 10\,HO$ und $6\,MgO, 5\,CO_2 + 14\,HO$, ohne die Umstände, wie sich die eine oder die andere dieser Verbindungen vorzugsweise bilde, oder die Trockentemperatur bestimmt anzugeben (4); er beobachtete die schon früher bekannte Thatsache, dafs bei längerem Verweilen solcher Niederschläge in der Flüs-

Magnesiasalze.

(1) In der S. 16 angef. Abhandl. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 369. — (3) In der S. 300 angef. Abhandl. — (4) Ueber Verbindungen von Kohlensäure und Wasser mit Magnesia vgl. S. 303 u. 304 f; über kohlens. Doppelsalze der Magnesia S. 309.

Magnesiasalze.

sigkeit, aus der sie gefällt wurden, sich die Verbindung $MgO, CO_2 + 3 HO$ bildet. Er beobachtete Einmal, dafs vor längerer Zeit bereitete Lösungen von schwefels. Magnesia und kohlens. Natron sich ohne Fällung mischen liefsen, ohne indefs die Ursache zu finden oder die Erscheinung nochmals mit anderen Lösungen hervorbringen zu können. — In der krystallisirten schwefels. Magnesia, mochte sie bei — 20° oder + 20° krystallisirt sein, fand er stets 7 At. Wasser (1); durch Trocknen derselben im luftleeren Raum entstehe $4 (MgO, SO_3) + 7 HO$, welche Verbindung durch zweitägiges Verweilen an der Luft zu $4 (MgO, SO_3) + 9 HO$, durch viertägiges zu $2 (MgO, SO_3) + 5 HO$ werde.

W. S. Clark (2) fand, dafs Chlormagnesium, in einem Strom von Ammoniak in einem Porcellanrohr zu Silberschmelzhitze erhitzt, sich vollständig verflüchtigt, und sich in dem kälteren Theil des Rohrs zu einem weifsen lockeren Mehl verdichtet, welches die Zusammensetzung $Mg Cl + 2 NH_3$ hat und sich allmälig unter Ausstofsung von Ammoniak zersetzt. Diese Verbindung scheint nur in einem Strom von trocknem Ammoniakgas sublimirbar zu sein.

Aluminium. Thonerdesalze.

Salm-Horstmar (3) erhielt durch Schmelzen von geglühter Thonerde mit der 4fachen Menge zweifach-schwefels. Kalis eine Masse, die mit warmem Wasser behandelt einen in Wasser unlöslichen Rückstand liefs, mikroscopische dünne, das Licht einfach brechende sechsseitige Tafeln. Er bezeichnet dieselben als krystallisirten wasserfreien Alaun; er fand darin nahe 23 pC. Kali, 30,7 Schwefelsäure und (aus dem Verlust) 46,3 Thonerde.

1 Theil Ammoniak-Alaun löst sich nach J. J. Pohl (4) bei 17°,5 in 11,44 Theilen Wasser.

(1) Fritzsche (Pogg. Ann. XLII, 577) beobachtete, dafs sich unter 0° Krystalle mit 12 At. Wasser bilden. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 369; Instit. 1851, 390. — (3) J. pr. Chem. LII, 319. — (4) Wien. Acad. Ber. VI, 597 (1851, Mai); J. pr. Chem. LVI, 217.

Donarium.

Bergemann (1) hat in dem Orangit (einem in dem Zirkonsyenit von Brevig in Norwegen neu entdeckten Mineral) ein Metall gefunden, welches er für neu hielt und als *Donarium* (nach dem germanischen Gotte Donar, dem nordischen Thor) benannte. Er betrachtete das Oxyd desselben als der Zirkonerde am ähnlichsten. Die Verhandlungen darüber, ob das Donaroxyd mit der Thorerde identisch ist, ob Bergemann's Donaroxyd unreine Thorerde ist, oder im Gegentheil diese letztere Erde in einem reineren Zustand, als man sie früher kannte, gehören dem Jahre 1852 an; wir haben hier über Bergemann's ursprüngliche Angaben zu berichten.

Hiernach enthält der Orangit wesentlich Donaroxyd, Kieselerde und Wasser. Er wird durch Salzsäure leicht zersetzt, und nach Entfernung der Kieselerde läfst sich das Donaroxyd aus der salzs. Lösung durch Ammoniak fällen; etwas zugleich niederfallendes Eisenoxyd läfst sich nach starkem Glühen des Niederschlags durch anhaltendes Digeriren mit Salzsäure ausziehen. — Das geglühte Donaroxyd ist tief roth, von 5,576 spec. Gew. Es ist fast unlöslich in Säuren; selbst concentrirte Schwefelsäure löst es vollständig nur bei längerem Digeriren, öfterem Abrauchen der Säure und Behandeln des Rückstandes mit neuer Säure. Mit ätzenden oder kohlens. Alkalien geschmolzen löst sich das Donaroxyd weder auf, noch wird es dadurch in Säuren löslicher; mit Borax giebt es eine gelbliche, nach dem Erkalten farblose Perle; Phosphorsalz zeigt ein ähnliches Verhalten. — Aus der Lösung des Donaroxyds fällt Ammoniak Oxydhydrat, welches im feuchten Zustand weifs ist, aber nach und nach gelblich wird; bei mittlerer Temperatur getrocknet bildet es gelbe Klumpen und ein röth-

(1) Pogg. Ann. LXXXII, 561; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1851, 221; J. pr. Chem. LIII, 239; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 267; Pharm. Centr. 1851, 545; Arch. ph. nat. XVII, 326; J. pharm. [3] XX, 247; Instit. 1851, 287; Ann. ch. phys. [3] XXXV, 235; Phil. Mag. [4] I, 583.

liches Pulver; es löst sich leicht in Säuren (in Salzsäure ohne Chlorentwicklung), die Lösungen sind farblos mit Ausnahme der salzsauren, die in der Hitze gelb ist, bei dem Erkalten aber auch farblos wird. — Das Donaroxyd wird bei dem Erhitzen in Wasserstoffgas gelblich, indefs nicht vollständig reducirt, sondern nur zu einem Gemenge von Metall und Oxyd. Aus dem Oxyd (auch aus dem Chlorid) reducirt Kalium in der Hitze unter Lichtentwicklung das Metall; nach dem Behandeln der Masse mit Wasser bleibt dieses (es ist schnell von der alkalischen Flüssigkeit zu trennen) als schwarzes Pulver oder schwarze Flocken von etwa 7,35 spec. Gew. zurück; mit einem Achat gerieben nimmt es Metallglanz an. Es verändert sich in kaltem Wasser während längerer Zeit nicht, in heifsem Wasser wird es zu einer gelblich-grauen Masse. In einer Lichtflamme verbrennt es mit röthlichem Lichte zu Donaroxyd; in einem Platinlöffel erhitzt erleidet es unter schwachem Erglimmen dieselbe Veränderung. Es wird weder durch kalte noch durch heifse Salzsäure verändert; Salpetersäure oxydirt es in der Kälte nicht, beim Erhitzen langsam; Salpetersalzsäure oxydirt es schnell zu rothem Oxyd; mit Schwefelsäure bildet es schnell ein schwefels. Salz.

Zu den Lösungen des Donaroxyds verhalten sich Reagentien folgendermafsen. Aetzende Alkalien geben einen weifsen, im Ueberschufs des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag (bei Fällung mit Kali oder Natron werden diese im Niederschlag hartnäckig zurückgehalten; bei Gegenwart von Weinsteinsäure tritt überhaupt fast gar keine Fällung ein). Kohlens. Kali oder Natron giebt einen weifsen Niederschlag, der sich im Ueberschufs des Fällungsmittels löst, ohne dafs bei dem Kochen dieser Lösung Fällung einträte. Kohlens. Ammoniak giebt gleichfalls einen weifsen Niederschlag, der sich im Ueberschufs des Fällungsmittels löst, aber bei dem Erhitzen dieser Lösung wird das Oxyd niedergeschlagen, ohne bei dem Erkalten wieder gelöst zu werden. Phosphors. Natron giebt, nach Neutralisiren der

Donarium. Flüssigkeit mit kohlens. Alkali, einen weifsen gallertartigen Niederschlag, der in einer gröfseren Menge von kohlens. Alkali löslich ist. Oxalsäure und oxals. Alkalien geben einen dicken weifsen Niederschlag, der in freier Oxalsäure nicht löslich ist; mit viel Salzsäure erhitzt giebt dieser Niederschlag eine Lösung, die sich beim Erkalten trübt; in kohlens. Alkalien ist der Niederschlag löslich. Eine concentrirte Lösung von schwefels. Kali giebt mit der schwefels. Lösung des Donaroxyds allmälig einen Niederschlag, der in viel Wasser oder wenig Salzsäure löslich ist. Ferrocyankalium giebt mit einer neutralen Lösung einen fast fleischfarbenen, in's Bräunliche sich ziehenden Niederschlag, der mit Säuren eine trübe Lösung bildet. Kohlens. Baryt und Barytwasser fällen das Donaroxyd. Schwefelammonium giebt einen dunkelgrünen flockigen Niederschlag, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels sich nicht löst. Ferridcyankalium, Schwefelwasserstoffwasser und Galläpfeltinktur wirken nicht ein.

Das Donaroxyd wird, mit Kohle gemengt in Chlorgas geglüht, zu einem weifsen Sublimat von Donarchlorid. Das schwefels. Salz wurde nicht in Krystallen, sondern nur in kleinen weifsen perlmutterglänzenden Schüppchen erhalten; bei 110° getrocknet enthielt es 47,734 pC. Donaroxyd, 31,236 Schwefelsäure, 21,030 Wasser, wonach unter Voraussetzung, dafs darin Do_2O_3 enthalten sei, sich das Atomgewicht des Donariums Do = 79,7 berechnet. Das salpeters. Salz bildet kleine weifse sternförmige Krystalle, welche Feuchtigkeit anziehen und in Wasser leicht löslich sind. Ein kohlens. Salz scheint nicht zu existiren. Das oxals. Salz ist blendend weifs.

Silicium. Kieselerde. Nach Sénarmont (1) erhält man die Kieselerde in mikroscopischen Krystallen von der Form und allen Eigenthümlichkeiten des Bergkrystalls, wenn man eine Lösung von gallertartiger Kieselerde in kohlensäurehaltigem Wasser

(1) In der S. 16 angef. Abhandl.

oder sehr verdünnter Salzsäure sehr langsam auf 200 bis 300° erhitzt.

Kieselerde.

Nach Daubrée (1) wird hellroth-glühende Kieselerde durch darüber geleitetes Phosphorchlorid unter Bildung von Chlorsilicium zersetzt.

Titan.

F. Sandberger (2) fand Cyanstickstoff-Titan (früher s. g. Gediegen-Titan; vgl. Jahresber. f. 1849, 265 ff.) in dem Bodenstein von der Hohenreiner Hütte bei Lahnstein.

Wolfram.

Borck (3) hat Untersuchungen über das Atomgewicht des Wolframs und mehrere Verbindungen desselben, namentlich Haloidverbindungen, angestellt. — Wird Wolframmineral von Schlackenwalde, dessen Formel 2 (FeO, WO_3) + 3 (MnO, WO_3) ist, in Salzsäure gelöst und die nach der Abscheidung getrocknete Wolframsäure in Ammoniak gelöst, so setzt sich beim Verdunsten dieser Lösung zuerst ein dunkelbrauner ölartiger Körper ab, welcher zu einer harzartigen spröden Masse eintrocknet, in kaltem Wasser und Alkohol unlöslich, in warmem Wasser löslich ist, und dessen Zusammensetzung Borck durch die Formel Fe_2O_3, 3 HO + 5 $(NH_4O, WO_3 + HO)$ ausdrückt. Nach weiterem Abdampfen krystallisirt saures wolframs. Ammoniak, welches frei von Eisen ist und durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten werden kann. Die Mutterlauge läfst sich bis zu Syrupdicke concentriren und trocknet zuletzt zu einer dunklen gummiähnlichen Masse ein, die nach abermaligem Lösen bei langsamerem Verdampfen octaëdrische Krystalle mit Chlorammonium gemengt giebt; diese Octaëder sind braun, schmecken bitter, lösen sich in Wasser nach jedem Verhältnifs; Borck fand darin 84,4 pC. Wolframsäure, 4,6 Eisenoxyd und Manganoxyd, 4,0 Ammoniak und 7,0 Wasser. — Zur Darstellung reiner Wolframsäure empfiehlt Borck die Methode von Bucholz:

(1) In der S. 16 angef. Abhandl. — (2) Pogg. Ann. LXXXIII, 596. — (3) Aus Oefvers. af Vetensk. Akad. Förhandl. 1851, Nr. 5, 147 in J. pr. Chem. LIV, 254; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 97.

Wolfram. das Wolframmineral mit der doppelten Menge kohlens. Kalis zu schmelzen, die geschmolzene Masse mit Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, auszuziehen, die alkalische Lösung mit Chlorcalcium zu fällen und den ausgewaschenen wolframs. Kalk durch Salzsäure zu zerlegen. Bei dem Glühen von Wolframsäure in einem Strom von Wasserstoffgas über der Spirituslampe bildet sich blaues und braunes Wolframoxyd, ersteres indefs nie von constanter Zusammensetzung; geschieht die Reduction in der Weifsglühhitze, so erhält man metallisches Wolfram, und zwar krystallinisch, weifsgrau und zinnglänzend (1). *Schwefelwolfram*, WS_2, erhält man nur auf trocknem Wege nach Berzelius' Methode rein, durch Glühen von reiner Wolframsäure und Zinnober oder von metallischem Wolfram und Schwefel. Das auf nassem Weg (durch Fällen einer Lösung von Wolframsäure in Schwefelammonium durch Salzsäure) erhaltene Schwefelwolfram enthält stets Wolframsäure beigemengt, und auch Wasser, welches Borck als chemisch gebunden betrachtet. — Nach 7 Reductionsversuchen mit Wolframsäure enthält die Wolframsäure 79,212 bis 79,313 pC. Metall; nach 2 Versuchen, wo Wolframmetall zu Wolframsäure oxydirt wurde, 79,339 bis 79,359 pC. Metall; im Mittel aus allen Versuchen 79,294, wonach sich das Aequivalentgewicht des Wolframs = 92,06 berechnet, übereinstimmend mit R. Schneider's und R. F. Marchand's Bestimmungen (2). — Wird Wolframmetall in einem Strom von reinem Bromdampf erhitzt, so entzündet es sich, und es bildet sich ein schwerer, gelbrother Dampf, welcher sich zu einem schwarzen Beschlag von *Bromwolfram* WBr_2 verdichtet. Dieses zersetzt sich leicht und ist sehr deliquescirend; durch Sublimiren in Kohlensäuregas gereinigt, bildet es wollige schwarze Nadeln, die beim Erhitzen leicht schmelzen und unter Kochen zu gelbrothem Dampf werden; mit Wasser geben sie Afterkrystalle von Wolfram-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 302. 305 f. — (2) Jahresber. f. 1850, 302 f.

säure und Bromwasserstoff. Beim Ueberleiten von Brom über Wolfram bildet sich auch eine weniger flüchtige Verbindung, die mehrmals umsublimirt schwarz mit einem Stich in's Blaue ist; sie kocht und sublimirt nahe bei ihrem Schmelzpunkt, ihr Dampf ist dunkel-purpurroth; beim Abkühlen condensirt sie sich zu einer compacten krystallinischen Masse oder glänzenden quadratischen Prismen; ihre Zusammensetzung ist nach Borck $WBr_2 + WBr_3$, an der Luft stöfst sie Bromwasserstoff aus und wird sie zu blauem Oxyd, in Aetzalkalien löst sie sich ohne Wasserstoffentwicklung, durch Wasser wird sie ohne Erhitzung oder Gasentwicklung zu blauem Oxyd und Bromwasserstoff; wird sie bei Zutritt der Luft erhitzt, so sublimirt $WBr_3 + 2\ WO_3$. Letztere Verbindung bildet sich auch bei Luftzutritt während der Darstellung der beiden vorhergehenden, und bei Einwirkung von Bromdampf auf blaues Wolframoxyd oder Schwefelwolfram oder ein Gemenge von Wolframsäure und Kohle; sie bildet gelbe Schuppen, bei langsamer Sublimation quadratische Tafeln; sie verflüchtigt sich ohne zu schmelzen und ist weniger flüchtig als die beiden vorhergehenden Verbindungen; durch die Einwirkung der Luft und des Wassers wird sie zu Bromwasserstoff und Wolframsäure. Borck läugnet die Existenz der beiden von Bonnet (1) angegebenen Verbindungen $W_2O_3 + W_2Br_3$ und $WO_3 + 2\ WBr_3$. — *Chlorwolfram* WCl_2 erhält man beim Erhitzen von metallischem Wolfram oder von Schwefelwolfram in Chlorgas; das auf erstere Art dargestellte mufs durch mehrfaches Umsublimiren in Chlor von einer sich gleichzeitig bildenden, braunrothen, weniger flüchtigen Verbindung $WCl_3 + WCl_2$ befreit werden; es schmilzt, bildet einen rothen Dampf und sublimirt theils zu einer wolligen Krystallisation, theils zu einer mennigeähnlichen Masse; es zersetzt sich an der Luft leicht zu gelber Wolframsäure, in Wasser wird es zu weifser Wol-

(1) J. pr. Chem. X, 206; Berzelius' Jahresber. XVIII, 201.

Wolfram. framsäure, die nachher unter Wasserstoffentwicklung gelb wird. Die Verbindung $WCl_3 + WCl_2$ bildet eine dunkelbraunrothe spröde Masse mit krystallinischem Bruch, die beim Erhitzen schmilzt, dann kocht und einen rothgelben Dampf giebt; bei langsamer Krystallbildung entstehen grofse braunrothe quadratische Prismen; an der Luft erhitzt wird diese Verbindung zu WCl_2 und $WCl_3 + 2\ WO_3$, bei Zutritt der Luft und in Wasser wird sie zu Chlorwasserstoff und blauem Wolframoxyd, welches allmälig zu Wolframsäure wird; in ätzenden Alkalien löst sie sich unter Wasserstoffentwicklung, aber die Lösung trübt sich beim Erwärmen unter Ausscheidung von braunem Wolframoxyd. Für die Verbindung, welche bei Einwirkung von Chlor auf Wolframoxyd oder auf ein Gemenge von Wolframsäure und Kohle oder auf Wolfram bei Luftzutritt sich bildet, fand auch Borck die Zusammensetzung $WCl_3 + 2\ WO_3$. Die von Bonnet angegebene Verbindung $WCl_3 + WO_3$ konnte er nicht darstellen, eben so wenig eine Verbindung WCl durch Ueberleiten des Dampfes von WCl_2 über Wolframmetall. Bei dem Ueberleiten von Wasserstoff über WCl_2 bildet sich Chlorwasserstoff und metallisches Wolfram. — Die auf nassem Wege bereitete Wolframsäure löst sich etwas in Jodwasserstoffsäure und in Blausäure, aber die Lösungen zersetzen sich selbst beim Concentriren im luftleeren Raume. Durch Erhitzen von Wolframverbindungen in Joddampf, Jodwasserstoff oder Cyangas liefsen sich keine neuen Verbindungen darstellen, auch nicht durch Ueberleiten von Chlorwolframdampf über Jodkalium oder Jodsilber, oder Leiten eines Gemenges der Dämpfe von Chlorwolfram und Jodquecksilber oder Jodammonium oder Jodwasserstoff durch glühende Röhren.

Wöhler (1) hat Versuche mitgetheilt, welche H. Wright über das *Phosphorwolfram* angestellt hat. Wird

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 244; im Ausz. J. pr. Chem. LIV, 136; Pharm. Centr. 1851, 744; Instit. 1851, 399.

Wolframmetall in Phosphordampf bis zum Glühen erhitzt, so bildet sich, jedoch ohne Feuererscheinung, Phosphorwolfram W_3P_2, ein dunkelgraues, sehr schwer oxydirbares Pulver. — Werden 2 Aeq. Phosphorsäure (am besten grobgepulverte rohe kalkhaltige, vorher im Thontiegel geschmolzene) mit 1 Aeq. Wolframsäure gemengt im Kohlentiegel über eine Stunde lang einer Hitze ausgesetzt, bei welcher Nickel vollständig schmilzt, so bildet sich eine hohle Masse von grauem zusammengesintertem Phosphorwolfram, deren Inneres mit den glänzendsten Krystallen ausgekleidet ist. Diese sind lebhaft metallglänzende, dunkel-stahlfarbene sechsseitige Prismen, anscheinend von der Form des Gypses, vom spec. Gew. 5,207, von der Zusammensetzung W_4P, vollkommen den electrischen Strom leitend; in Berührung mit Zink entwickeln sie in verdünnter Säure Wasserstoffgas, und in der Lösung eines Kupfersalzes belegen sie sich mit metallischem Kupfer. Bei einer Temperatur, bei welcher Mangan schmilzt, ist diese Verbindung unveränderlich; an der Luft zum Glühen erhitzt wird sie kaum verändert; auf einer Kohle im Sauerstoffstrom erhitzt, verbrennt sie mit grofsem Glanz und unter Bildung eines tiefblauen Sublimats auf der Kohle; mit eben so blendendem Glanz verbrennt sie auf schmelzendem chlors. Kali; sie wird durch keine Säure, selbst nicht durch Königswasser angegriffen.

Wolfram.

Wright (1) hat ferner auf Wöhler's Veranlassung Versuche angestellt über die Darstellung des *wolframs. Wolframoxyd-Natrons*, welches der Letztere (2) zuerst durch Erhitzen von saurem wolframs. Natron in Wasserstoffgas erhalten hatte. Wright fand, dafs diese Verbindung auch durch die Einwirkung von Phosphor, Zink oder Zinn auf das erhitzte wolframs. Salz hervorgebracht wird, und dafs die Darstellung am besten mittelst Zinn vorgenommen wird. Man nimmt das krystallisirte, wasserfrei gemachte zweifach-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 221; im Ausz. J. pr. Chem. LIV, 186; Pharm. Centr. 1851, 744; Instit. 1851, 390. — (2) Pogg. Ann. II, 350.

Wolfram. wolframs. Natron oder das aus 2 Aeq. Wolframsäure und 1 Aeq. kohlens. Natron über der Spirituslampe im Porcellantiegel zusammengeschmolzene Salz, und trägt in die schmelzende Masse Zinn in einzelnen kleinen Stücken ein. An der Oberfläche des Zinns bilden sich sogleich würfelförmige Krystalle, welche bald die ganze Masse erfüllen. Die angewendete Hitze darf eben nur zum Schmelzen des Salzes hinreichend sein, und den Procefs selbst mufs man nur kurze Zeit andauern lassen, wenn die Operation und die Bildung schöner und grofser Krystalle gut gelingen soll. Zur Isolirung der Krystalle, die bis zur Gröfse von Stecknadelknöpfen erhalten wurden, digerirt man die erkaltete Masse abwechselnd mit concentrirter Kalilauge und Salzsäure, wascht mit Wasser und läfst trocknen. Die Krystalle haben das spec. Gew. 6,617, und leiten den electrischen Strom vollkommen; in Berührung mit Zink entwickeln sie in verdünnter Schwefelsäure an ihrer Oberfläche Wasserstoffgas, und verkupfern sie sich in einer Kupferlösung. Die Zusammensetzung wurde der Formel WO_2, $WO_3 + NaO$, WO_3 entsprechend gefunden.

Molybdän. Mauritii (1) empfiehlt zur Darstellung von Schwefelmolybdän (Behufs der Bereitung von molybdäns. Ammoniak) aus Gelbbleierz folgendes Verfahren. 3 Theile fein gepulvertes Gelbbleierz, die mit stark verdünnter Salzsäure von kohlens. Kalk befreit, ausgewaschen und wieder getrocknet wurden, werden in siedende Aetzlauge, die aus 2 Theilen kohlens. Kalis bereitet wurde und in welcher $\frac{3}{4}$ Theile Schwefel gelöst sind, eingetragen und die siedende Flüssigkeit unter Umrühren mit Schwefelwasserstoff gesättigt; aus dem Filtrat wird entweder das Schwefelmolybdän durch Schwefelsäure gefällt, oder das Filtrat wird zur Trockne eingedampft, der braungelbe hygroscopische Rückstand noch warm gepulvert und unter Umrühren erhitzt (nicht bis zum Schmelzen), bis er schwarz geworden ist und eine

(1) Jahrb. pr. Pharm. XXIII, 188.

herausgenommene Probe in heifsem Wasser eine farblose Lösung unter Abscheidung von schwarzem Schwefelmolybdän giebt, und durch Wasser das Schwefelmolybdän abgeschieden. Molybdän.

Sonnenschein (1) hat mehrere Verbindungen von molybdäns. Salzen mit Ammoniak dargestellt, welche sich bei Digestion eines Metalloxyds mit molybdäns. Ammoniak und überschüssigem Ammoniak bilden, und aus der Flüssigkeit beim Abdampfen krystallisiren. Die so bereitete Kupferverbindung, $CuO, MoO_3, NH_3, 2 HO$, bildet blaue schiefe vierseitige Prismen, die an der Luft Ammoniak verlieren, durch Wasser und durch Alkohol unter Ammoniakausscheidung zersetzt werden, aber in Ammoniak und in verdünnten Säuren sich lösen. Die folgenden Verbindungen haben alle die Formel RO, MoO_3, NH_3, HO. Die Kobaltverbindung bildet dünne rothe Prismen; die Nickelverbindung zersetzt sich durch Wasser unter Bildung einer an Ammoniak reicheren löslichen und einer an Ammoniak ärmeren unlöslichen; die Zinkverbindung bildet seidenglänzende Krystalle; auch die kleinen Krystalle der Magnesiaverbindung werden allmälig undurchsichtig. — Hinsichtlich des gelben Niederschlags, welchen molybdäns. Ammoniak in phosphors. Salzen hervorbringt (2), hält Sonnenschein den Phosphorsäuregehalt für wesentlich; in dem bei 120° getrockneten Niederschlag, welcher in einer überschüssiges Ammoniak haltenden Lösung von Molybdänsäure durch Zusatz von etwas phosphors. Natron und dann von überschüssiger Salpetersäure dargestellt war, fand er etwa 3 pC. Phosphorsäure. Durch Waschen mit verdünnter Salpetersäure, die etwas molybdäns. Ammoniak enthielt, wurde der Gehalt an Phosphorsäure in diesem Niederschlag nicht geändert.

In den Annalen der Chemie und Pharmacie (3) wird über die Darstellung von Vanadinsäure aus dem Eisenstein (Bohnerz) von Haverloch am Harz Folgendes angegeben. Vanadium.

(1) Aus dessen Dissertatio de molybdaeni acido etc. in J. pr. Chem. LIII, 339. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 412. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 125.

Vanadium. Das fein gepulverte Erz wird mit ¼ seines Gewichts an Salpeter gemischt etwa ¼ Stunde lang stark geglüht. Die erkaltete Masse wird zerrieben und mit wenig Wasser ausgekocht, aus der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung die Thonerde vorzüglich mit Phosphorsäure verbunden durch Ammoniak ausgefällt und das Filtrat mit Chlorbaryum vermischt, wo sich ein Niederschlag von vanadins., chroms. und phosphors. Baryt bildet. Dieser wird ausgewaschen und noch nafs mit nicht allzu überschüssiger Schwefelsäure gekocht, bis er zu weifsem schwefels. Baryt geworden ist. In die davon abfiltrirte röthlichgelbe Flüssigkeit wird nach dem Concentriren durch Abdampfen und Neutralisiren mit Ammoniak ein Stück Salmiak gestellt, wo sich vanadins. Ammoniak als weifses oder gelbes Krystallpulver abscheidet, welches abfiltrirt und mit Salmiaklösung ausgewaschen wird, und beim allmäligen Erhitzen unter Luftzutritt Vanadinsäure hinterläfst.

Fritzsche (1) stellte die Vanadinsäure aus Perm'schem kupferigem Roheisen in folgender Weise rein dar. Das Roheisen wurde mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, wo sich körnige Rinden bildeten und ablösten, welche von der Schwefelsäure nicht weiter verändert wurden und die hauptsächlichste Menge des Vanadiumgehalts enthielten. Diese Rinden wurden mit dem gleichen Gewicht Salpeter erhitzt, wo heftiges Erglühen eintrat; die Masse wurde mit Wasser ausgezogen und aus der filtrirten Flüssigkeit durch Salmiak vanadins. Ammoniak gefällt, welches jedoch namentlich mit Kieselerde verunreinigt war. Zur Darstellung reiner Vanadinsäure bereitete Fritzsche zweifach-vanadins. Salz (gleichgültig ob Kali, Natron oder Ammoniak), und versetzte die heifse, ziemlich concentrirte Lösung desselben mit Salpetersäure; es bildete sich ein braunrother flockiger Niederschlag, welcher auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und bei gewöhnlicher Tem-

(1) Petersb. Acad. Bull. IX, 195; Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 388; J. pr. Chem. LIII, 90; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 375.

Vanadium.

peratur getrocknet wurde (über Schwefelsäure getrocknet ergab derselbe die Zusammensetzung HO, VO_3). Dieser wurde nun in das 20fache Gewicht Schwefelsäurehydrat eingetragen und damit erhitzt; zuerst bildete sich eine klare tiefgelbe Lösung, bei weiterem Erhitzen aber schied sich eine krystallinische hell-orangegelbe Verbindung von Vanadinsäure mit Schwefelsäure aus, welche durch Abgiefsen der Flüssigkeit, Auswaschen mit Schwefelsäurehydrat und Aufsaugen der anhängenden Schwefelsäure durch einen porösen Stein rein erhalten wurde. Diese Verbindung enthält auf 1 Aeq. Vanadinsäure 2 Aeq. Schwefelsäure; wahrscheinlich ist sie $VO_3, SO_3 + HO, SO_3$. Sie wird bis zur Verjagung der Schwefelsäure und dann bis zum Schmelzen der Vanadinsäure erhitzt, die nun rein zurückbleibt. In der Schwefelsäure, aus welcher sich die beschriebene Verbindung mit Vanadinsäure absetzte, bleibt noch viel Vanadinsäure gelöst; beim Abdampfen dieser Flüssigkeit bildet sich eine krystallinische Masse, ein Gemenge von heller-gelben (mit der erst beschriebenen Verbindung übereinstimmenden) und dunkler-gelben mikroscopischen Krystallen, welche letzteren weniger Vanadinsäure enthalten. Beim Abdampfen dieser Flüssigkeit nach Zusatz von Weingeist scheiden sich krystallinische Verbindungen ab, über welche Fritzsche später Genaueres mittheilen wird.

Chrom. Chromoxyd.

L. Svanberg (1) theilte Versuche von Gentele mit, nach welchen saures chroms. Kali, 18 Stunden lang in einem Porcellantiegel dem Feuer eines Porcellanofens ausgesetzt, feine, grüne und in anderen Farben spielende Flittern von krystallinischem Chromoxyd hinterläfst.

Chroms. Salze.

Fairrie (2) giebt an, der bei Mischung von Chlormangan und chroms. Kali entstehende Niederschlag habe,

(1) Aus Oefvers. af K. Vetensk. Akad. Förhandl. 1851, Nr. 4, 123 in J. pr. Chem. LIV, 187; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 105; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 272. Vgl. Blake's Beobachtung in Jahresber. f. 1850, 311. — (2) Chem. Soc. Qu. J. IV, 300; im Ausz. J. pr. Chem. LV, 255; Pharm. Centr. 1852, 212.

Chroms. Salze.

vollständig ausgewaschen und bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung 3 Mn_2O_3, 3 CrO_3, Cr_2O_3, 6 HO. — Nach demselben (1) ist die Zusammensetzung des vollständig ausgewaschenen Niederschlags, welcher bei Zusatz von chroms. Kali zu Alaunlösung entsteht, Al_2O_3, CrO_3 + 7 HO; dieser Niederschlag sei löslich in überschüssigem Alaun, in Essigsäure und in Ammoniak.

J. J. Pohl (2) erhielt Einmal bei freiwilligem Verdunsten einer Mischung von Chromsäure und Ammoniak neben Nadeln von einfach-chroms. Ammoniak grofse weingelbe Krystalle, welche an der Luft nicht verwitterten, schon unter 100° Ammoniak entwickelten und 60,52 pC. Chromsäure enthielten, wonach Pohl für sie die Formel 5 NH_4O, 4 CrO_3 aufstellt. Das Salz liefs sich nicht wieder erhalten.

Mangan.

Eine Mittheilung von J. Lefort (3) über die Reindarstellung des Mangans und namentlich seine Trennung von Eisen mittelst unterchlorigs. Salze enthält nichts Neues. — Dasselbe gilt auch für eine Abhandlung von Personne und Lhermite (4) über die Mangansäure und die Uebermangansäure; diese Chemiker fanden, was Mitscherlich gefunden hatte. Sie geben übrigens auch an, die Uebermangansäure lasse sich in kleiner Menge isolirt erhalten, wenn man trockene Krystalle von übermangans. Kali mit Schwefelsäurehydrat SO_3, HO vorsichtig im Wasserbad erwärme, wo sich neben viel Sauerstoff etwas Uebermangansäure in purpurrothen Dämpfen entwickle und zu einem rothen, sich leicht zersetzenden Sublimat verdichte.

Uebermangansäure.

A. Reynoso (5) empfiehlt das übermangans. Kali zur Hervorbringung mehrerer Metallsäuren. Körniges antimons. Kali, das Reagens auf Natron, wird nach ihm leicht

(1) Chem. Soc. Qu. J. IV, 301. — (2) Wien. Acad. Ber. VI, 593 (1851, Mai); J. pr. Chem. LVI, 63. — (3) J. pharm. [3] XX, 243; J. pr. Chem. LIV, 307. — (4) J. pharm. [3] XIX, 115. 161. — (5) Ann. ch. phys. [3] XXXIII, 324; Compt. rend. XXXII, 644; Instit. 1851, 138; J. pharm. [3] XX, 263; J. pr. Chem. LIII, 126; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 272; Pharm. Centr. 1851, 525.

so erhalten, dafs man eine Auflösung von Antimonoxyd in überschüssigem Aetzkali mit übermangans. Kali versetzt, bis die Flüssigkeit gefärbt bleibt, den Ueberschufs des letzteren Salzes durch etwas Lösung von Antimonoxyd in Aetzkali zersetzt, die Flüssigkeit eindampft, und die beim Erkalten sich abscheidenden kleinen Krystalle von antimons. Kali abwascht. Zinnoxydulsalze geben in derselben Weise behandelt zinns. Kali; Eisensäure und Kupfersäure lassen sich so nicht darstellen; Wismuthsalze gaben kein Resultat; Bleioxyd wird zu Bleihyperoxyd. Chromoxydsalze geben mit übermangans. Kali und überschüssigem Kali chroms. Kali.

Uebermangansäure.

Ueber kohlens. Verbindungen des Manganoxyduls vgl. S. 304.

Arsen.

W. Stein (1) hat seine früheren Versuche (2) über das Vorkommen von Arsen in den Pflanzen fortgesetzt. Er glaubt, dafs namentlich die Cellulose Arsen enthalte. Aus 1000 Th. alter Leinwand erhielt er 0,1 Arsen (als arsens. Magnesia-Ammoniak bestimmt); aus 10000 Th. Asche von Stroh, welches in der Nähe der Muldener Hütten bei Freiberg (wo arsenikalische Dämpfe reichlich entwickelt werden) gewachsen war, 2 Arsen; aus 10000 Th. Asche von Kuhexcrementen 3 Arsen. In der Asche von Eichenrinde und ausgelaugter Gerberlohe fand er kein Arsen; auch nicht in der von Rindsblut, Kuhmilch und Rindsknochen. — Daubrée (3) giebt an, Arsen in der Steinkohle, bis zu 2 Grm. in dem Kilogr. Substanz, gefunden zu haben; aufserdem auch Antimon. In dem Basalt vom Kaiserstuhl seien auf das Kilogr. 0,01 Grm. Arsen und 0,03 Grm. Antimon enthalten. In 1 Kilogr. Abdampfrückstand von Meerwasser habe er 0,009 Grm. Arsen gefunden.

Sénarmont (4) fand hinsichtlich der Reduction von Arsen auf nassem Wege Folgendes. Wird die Verbindung

(1) Aus dem polyt. Centralbl. v. 15. April 1851 in J. pr. Chem. LIII, 37. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 314. — (3) Ann. min. [4] XIX, 669; im Ausz. Compt. rend. XXXII, 827; Instit. 1851, 178; J. pr. Chem. LIII, 315; Pharm. Centr. 1851, 598; Pogg. Ann. LXXXIV, 302. — (4) In der S. 16 angef. Abhandl.

Arsen. von viel Arsen mit wenig Schwefel, welche durch Einwirkung von wässerigem Kali oder Natron auf Zweifach- oder Dreifach-Schwefelarsen entsteht, mit einer Lösung von zweifach-kohlens. Natron in verschlossenen Röhren auf etwa 250° erhitzt, so löst sich eine Verbindung von Arsen und Schwefel, und metallisches Arsen bleibt als schwarzbraunes Pulver zurück. Auch bei dem Erhitzen von Zweifach-Schwefelarsen (Realgar) mit einer Lösung von höchstens eben so viel zweifach-kohlens. Natron auf 325° blieb metallisches Arsen zurück, gemengt mit mehr oder weniger einer niederen Schweflungsstufe.

Arsenige Säure. Nach Brame (1) wirkt Joddampf auf die krystallinische arsenige Säure nicht ein, während amorphe arsenige Säure dadurch kastanienbraun gefärbt wird.

Wismuth. R. Schneider (2) hat das Aequivalentgewicht des Wismuths neu bestimmt. 4 Versuche, wo Wismuth (aus basisch-salpeters. Salz reducirt) mit Salpetersäure oxydirt und das Oxyd bis zu schwachem Rothglühen erhitzt wurde, gaben den Sauerstoffgehalt des Wismuthoxyds = 10,318 bis 10,366, im Mittel 10,347 pC.; 4 Versuche, wo aus reinem Wismuthoxyd durch Wasserstoff reducirtes Wismuth angewendet wurde, 10,334 bis 10,347, im Mittel 10,343. Aus dem Mittel aller Versuche folgt das Aequivalentgewicht des Wismuths = 208 (genau = 207,995).

Salpeters. Wismuthoxyd. C. E. Janssen (3) hat ausführliche Mittheilungen gemacht über das Magisterium Bismuthi und andere salpeters. Wismuthsalze. Unter den von ihm gezogenen Schlufsfolgerungen aus seinen Versuchen heben wir nur folgende hervor. Das salpeters. Wismuthoxyd BiO, NO_5 (Janssen schreibt nach der älteren Ansicht die Formel des Wismuthoxyds BiO) krystallisire bald mit 3, bald mit 4 HO. Durch den Einflufs von Wasser auf dieses Salz entstehen weder

(1) Compt. rend. XXXIII, 579; Instit. 1851, 389. — (2) Pogg. Ann. LXXXII, 303; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 204; Pharm. Centr. 1851, 478; Ann. ch. phys. [3] XXXV, 117. — (3) Arch. Pharm. [2] LXVIII, 1. 129; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 893.

einfachere basische Salze, noch Verbindungen von Wismuthoxydhydrat mit jenem Salz, sondern Verbindungen von BiO, NO_5 mit einem Salze, welches 5 BiO, 1 NO_5, 2 HO enthalte, in wechselnden Verhältnissen. — Schenkel und Rieckher (1) haben ihre Erfahrungen hinsichtlich der Darstellungen von Magisterium Bismuthi mitgetheilt; auf einen Arsengehalt in käuflichem hat Lassaigne (2) aufmerksam gemacht.

Salpeters. Wismuthoxyd.

Mohr (3) und Diesel (4) haben Mittheilungen über die gelbe Farbe des aus kohlens. Zinkoxyd durch Glühen bereiteten Zinkoxyds gemacht. Ersterer läfst die Ursache unentschieden; letzterer glaubt, dafs durch hinlänglich starke Hitze jedes reine Zinkoxyd zu weifsem gemacht werden könne, und dafs die gelbe Färbung auf einem anderen Aggregatzustand beruhe.

Zink. Zinkoxyd.

O. L. Erdmann (5) untersuchte undeutlich krystallinische, aufgetriebene, brüchige Massen, welche sich an einzelnen Stellen alter Orgelpfeifen gebildet hatten. Er fand in jenen Massen 96,23 pC. Zinn und 3,77 Blei, in dem daneben befindlichen ductil gebliebenen Metall 96,31 Zinn und 3,69 Blei, also dieselbe Zusammensetzung. Seiner Ansicht nach wurde das Krystallinischwerden vielleicht durch die häufigen Erschütterungen, welche die Orgelpfeifen zu erleiden hatten, veranlafst.

Zinn.

J. Cameron (6) fand in einer Schlacke aus einem Kupferschmelzofen vierseitige Prismen von 2,8 bis 3,0 spec. Gew., die durch Säuren nicht angegriffen wurden, und welche er für ein neues Zinnoxyd SnO_4 zu halten geneigt ist. Die Angaben sind sehr ungenügend.

Zinn-Verbindungen.

Höring (7) erhielt durch Schmelzen von 85 Theilen Einfach-Schwefelzinn mit 67 kohlens. Natron, 50 Schwefel

(1) Jahrb. pr. Pharm. XXII, 284. — (2) J. pharm. [3] XX, 353. — (3) Arch. Pharm. [2] LXV, 137. — (4) Arch. Pharm. [2] LXVII, 151; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 958. — (5) J. pr. Chem. LII, 428; Dingl. pol. J. CXXI, 433; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 576. — (6) Chem. Gaz. 1851, 125. — (7) Zeitschr. Pharm. 1851, 120.

Zinn-Verbindungen.

und 30 Kohle, Ausziehen der Masse mit Wasser und Abdampfen der Flüssigkeit zuerst schmutzigweifse, unreine, nadelförmige Krystalle mit 24,7 pC. Schwefelnatrium und 35,5 pC. Zweifach-Schwefelzinn; dann farblose Regulär-octaëder von *Zweifach-Schwefelzinn-Schwefelnatrium* mit der Zusammensetzung $NaS, SnS_2 + 7HO$ (gefunden 20,0 pC. Schwefelnatrium und 46,9 Zweifach-Schwefelzinn), die mit Wasser eine blafsgrüne, an der Luft sich nicht verändernde Lösung bildeten; zuletzt undeutliche Krystalle mit 20,9 bis 22,0 pC. Schwefelnatrium und 44,0 bis 43,0 Zweifach-Schwefelzinn.

F. Penny (1) fand, dafs das krystallisirte *Zinnchlorür* stets die Zusammensetzung $SnCl + 2HO$ hat, gleichviel ob die Krystalle aus wässeriger Lösung oder durch Schmelzen des Zinnsalzes und theilweises Erstarrenlassen gebildet sind. Dieselbe Zusammensetzung hatte Th. Henry (2) für das krystallisirte Zinnchlorür gefunden. Nach Penny schmelzen die Krystalle bei 37,7 bis 40°,5; das spec. Gew. der Krystalle bei 15°,5 fand er = 2,710, das der geschmolzenen Masse bei 37°,7 = 2,588.

Blei. Mennige.

Jacquelain (3) hat Untersuchungen über die Mennige mitgetheilt. Als die Zusammensetzung der reinen Mennige betrachtet er Pb_3O_4. Die bei 40° bereitete Lösung der Mennige in möglichst entwässerter Essigsäure gebe beim Erkalten vierseitige Prismen von der Zusammensetzung $PbO_2, 4 C_4H_3O_3$. Durch Wasser werden diese Krystalle zu Essigsäure und Bleihyperoxyd zersetzt; durch Erhitzen über 160° (bei welcher Temperatur sie schmelzen) werden sie gleichfalls zersetzt, und unter den Zersetzungsproducten sei neben Aceton wahrscheinlich auch Cumarin enthalten. Die Lösung der Mennige in Essigsäure werde durch Wasser zu essigsaurem Bleioxyd unter Ausscheidung

(1) Chem. Soc. Qu. J. IV, 239; J. pr. Chem. LV, 208; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 361. — (2) Phil. Trans. f. 1845, II. — (3) Laur. u. Gerh. C. R. 1851, 1; im Ausz. J. pr. Chem. LIII, 151.

von Bleihyperoxyd; bei Zusatz jener Lösung zu ammoniakhaltigem Wasser schlage sich rothbraunes Bleisesquioxyd, Pb_2O_3, nieder.

Bleiweifs. J. A. Phillips (1) untersuchte mehrere Sorten von (nach der holländischen Methode bereitetem) Bleiweifs. Die im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknete Substanz verlor bei nachherigem längerem Erhitzen auf 100 bis 104°,5 Nichts an Gewicht. Vier bei 100° getrocknete Sorten ergaben die Zusammensetzung $2(PbO, CO_2) + PbO, HO$, eine $3(PbO, CO_2) + PbO, HO$, eine $5PbO, CO_2 + PbO, HO$; alle diese Bleiweifssorten zeigten selbst unter einem starken Mikroscope keine krystallinische Structur. — Die durch Fällung von salpeters. Bleioxyd mit kohlens. Natron in der Hitze erhaltenen Niederschläge zeigten bei 300facher Vergröfserung sechsseitige Tafeln. Phillips untersuchte *A* den Niederschlag, welchen wenig kohlens. Natron in heifsem Wasser gelöst in einer siedenden Auflösung von viel salpeters. Bleioxyd hervorbrachte; *B* den Niederschlag, welcher auf Zusatz einer heifsen Lösung von kohlens. Natron zu einer Lösung von salpeters. Bleioxyd, bis zum Eintreten alkalischer Reaction, entstand; *C* den Niederschlag, der durch Zusatz einer heifsen Lösung von salpeters. Bleioxyd zu einer heifsen Lösung von kohlens. Natron, bis das erstere Salz schwach überschüssig zugesetzt war, entstand. Die bei 100° getrockneten Niederschläge ergaben im Mittel :

	A	B	C
Kohlens. Bleioxyd	87,69	94,32	99,11
Bleioxyd	11,22	5,14	0,69
Wasser	1,10	0,58	0,29
	100,01	100,04	100,09

Salpeters. Bleioxyd. Versuche über das Verhalten der Lösung von salpeters. Bleioxyd zu festen Reagentien hat Geubel (2) beschrieben. — Ein Theil basisch-salpeters. Bleioxyd ($2PbO, NO_5$) löst sich nach J. J. Pohl (3) bei 19°,2 in 5,15 Wasser,

(1) Chem. Soc. Qu. J. IV, 165; im Ausz. J. pr. Chem. LV, 224; Pharm. Centr. 1852, 155. Ueber kohlens. Verbindungen des Bleioxyds vgl. auch S. 304. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XXIII, 161. — (3) Wien. Acad. Ber. VI, 597 (1851, Mai); J. pr. Chem. LVI, 217.

Eisen.

Bahr (1) fand Körner von lockerem (spec. Gew. 6,5) regulinischem Eisen in einem Stück von s. g. versteinertem Holz, welches lange Zeit der Einwirkung von Wasser ausgesetzt gewesen war; er glaubt, dafs das Eisen aus einem Eisensalz in dem Holz reducirt worden sei, und schlägt für solches Holz die Bezeichnung *Sideroferit* vor.

Ueber Krystallinischwerden des Schmiedeeisens vgl. S. 76.

Golfier-Besseyre (2) hat Versuche über die Einwirkung von Kohlensäure und Wasser auf das Eisen angestellt, welche das schon früher Bekannte bestätigen, dafs hierbei, wenn atmosphärische Luft nicht mitwirkt, Wasserstoffgas entwickelt und kohlens. Eisenoxydul gelöst wird, welches letztere bei Austreibung der überschüssigen Kohlensäure sich abscheidet und bei Zutritt der Luft in Eisenoxyd übergeht.

Nach Lefort (3) hat das aus heifser Eisenoxydlösung durch eine heifse Lösung von Kali oder Natron gefällte Eisenoxydhydrat stets (über Schwefelsäure getrocknet) die Zusammensetzung $2\ Fe_2\ O_3 + 3\ HO$, und verliert dasselbe den Wassergehalt bei 80 bis 100°; das kalt gefällte hat die Zusammensetzung $Fe_2\ O_3 + 2\ HO$, und beginnt bei 75° sich zu entwässern. Die Angabe, dafs das letztere längere Zeit unter Wasser aufbewahrt krystallinisch und in Säuren weniger leicht löslich werde, fand Lefort nicht bestätigt. In dem mit kohlens. Alkalien gefällten Eisenoxydniederschlag fand er stets Kohlensäure, 2 bis 6 pC. — Eine Mittheilung Lembert's (4) über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Eisen und schwefels. Eisenoxydul enthält nichts Neues. — Versuche über das Verhalten des schwefels. Eisenoxyduls zur Salpetersäure (5) und über Eisenvitriol und das Ver-

(1) Aus Oefvers. af K. Vetensk. Akad. Förhandl. 1851, Nr. 3, 100 in J. pr. Chem. LIV, 194; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 106; J. pharm. [3] XXI, 233. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXII, 428; J. pr. Chem. LIV, 28. — (3) J. pharm. [3] XX, 241; J. pr. Chem. LIV, 305. — (4) J. pharm. [3] XIX, 182. — (5) Jahrb. pr. Pharm. XXIII, 26.

halten des Eisens zu basisch-schwefels. Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat (1) hat Geubel mitgetheilt.

Kobalt. Kobaltverbindungen.

Nach Versuchen von Gentele, welche L. Svanberg (2) mittheilt, schmilzt das im Handel unter dem Namen *chaux métallique* vorkommende, auf nassem Wege bereitete arsens. Kobaltoxydul im Porcellanofen unter Verlust von etwas Arsensäure zu einer Masse, welche nach dem Erkalten Höhlungen mit geraden Prismen zeigt. Diese sind tief blau, gepulvert rosenroth, sie lösen sich leicht in Säuren; ihre Analyse ergab die Zusammensetzung 4 CoO, AsO_5.

Saint-Èvre (3) beobachtete, dafs bei allmäligem Zusatz einer Lösung von salpetrigs. Kali zu einer sauren Lösung von salpeters. Kobaltoxydul Bildung von Stickoxyd und von salpeters. Kali und (unter Entfärbung der Flüssigkeit) Abscheidung eines schön gelben krystallinischen Pulvers stattfindet. Dieses letztere hat nach Saint-Èvre die Zusammensetzung $N_2 O_{10}$ CoK. In Wasser suspendirt wird es durch Schwefelwasserstoff nur sehr langsam angegriffen; Chlor zersetzt es in der Kälte nicht, erst bei 100°. Die neue Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur fast unlöslich in Wasser, bei längerem Sieden mit Wasser löst sie sich unter Entwickelung saurer farbloser Dämpfe, und die röthliche Lösung giebt bei dem Verdampfen ein anderes citrongelbes Salz. Salpetersäure und Salzsäure lösen jene Verbindung in der Kälte nicht; beim Sieden zersetzen sie dieselbe unter Entwickelung salpetriger Dämpfe. Beim Erhitzen in Wasserstoffgas giebt die Verbindung zuerst saure Dämpfe, dann viel Ammoniak; der Rückstand enthält reducirtes Kobalt und giebt an Wasser Kali mit etwas Kobalt. Beim Erhitzen in Stickgas wird Stickoxyd entwickelt und es bleibt ein schwarzes Oxyd zurück, welches aus Salzsäure Chlor, aus Oxalsäure Kohlensäure entwickelt. Dasselbe Oxyd bleibt bei dem Kochen der Verbindung mit

(1) Arch. Pharm. [2] LXVIII, 162. — (2) In der S. 351 angef. Abhandl. — (3) Compt. rend. XXXIII, 166; Instit. 1851, 258; J. pr. Chem. LIV, 84; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 274; Pharm. Centr. 1851, 886.

Kobaltverbindungen.

wässerigem Aetzkali. — Saint-Evre hält die Verbindung für anwendbar in der Malerei.

Ueber Verbindungen von Kohlensäure und Wasser mit Kobaltoxydul vgl. S. 306; über kohlens. Doppelsalze von Kobaltoxydul S. 306 u. 310.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Ueber das Resultat der Einwirkung von Sauerstoff auf ammoniakhaltige Lösungen von Kobaltoxydul haben Genth, F. Claudet und Fremy Mittheilungen gemacht. Nur die beiden ersteren haben Genaueres darüber angegeben, wie sie das so entstehende Product zusammengesetzt betrachten; ihre theoretische Auffassungsweise ist eine ganz verschiedene, während ihre Resultate hinsichtlich des Gehalts an einzelnen Bestandtheilen in den von ihnen auf ähnliche Art erhaltenen Verbindungen theilweise sehr nahe übereinstimmen.

Wird, nach Genth (1), Kobaltchlorür oder schwefels. Kobaltoxydul mit viel Chlorammonium und überschüssigem Ammoniak versetzt, und die Mischung 4 bis 5 Wochen an der Luft stehen gelassen, dann Salzsäure bis zur sauren Reaction zugesetzt und gekocht, so schlägt sich allmälig ein carminrothes Pulver nieder, während in der überstehenden Flüssigkeit ein orangefarbenes Salz enthalten ist. Das carminrothe Pulver ist in kaltem Wasser schwer, in siedendem Wasser leichter löslich; die Lösung zersetzt sich indefs beim Kochen oder längerem Stehen, wenn ihr nicht etwas Salzsäure oder Essigsäure zugesetzt ist. Bei Zusatz letzterer Säuren kann man diese Substanz in pfirsichblüthrothen bis schwarzen, carminroth durchscheinenden Reguläroctaëdern krystallisirt erhalten. Sie wird durch concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure beim Kochen zersetzt; concentrirte Salpetersäure löst sie in der Hitze; concentrirte Salzsäure schlägt sie aus der Lösung unverändert nieder. Genth giebt dieser

(1) Aus Keller's u. Tiedemann's Nordamer. Monatsbericht II, 8 in Pharm. Centr. 1851, 417; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 275; Chem. Gaz. 1851, 286; Ann. ch. phys. [3] XXXV, 246.

Substanz die Formel Co_2O_3, 3 NH_4Cl; er betrachtet sie als das Chlorid einer gepaarten Verbindung Co_2O_3, 3 NH_4, welche sich einem Metall ähnlich verhalte. Die dem Chlorid entsprechende Sauerstoffverbindung, Kobaltoxyd-Ammoniumoxyd, entstehe bei Behandeln der Chlorverbindung mit Silberoxyd; es löst sich ein Körper in der Flüssigkeit auf, der sie stark roth färbt, stark alkalisch reagirt und bald zu Ammoniak und Kobaltoxydhydrat zerfällt. Durch Zersetzung der Chlorverbindung mit verschiedenen Silbersalzen stellte Genth mehrere Salze dar, die er als Kobaltoxyd-Ammoniumoxydsalze betrachtet. Die Chlorverbindung bildet mit anderen Chloriden Doppelsalze, unter denen Genth das Platindoppelsalz untersuchte, für welches er die Formel Co_2O_3, 3 NH_4Cl + 2 $PtCl_2$ aufstellt.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Hinsichtlich des orangefarbenen Salzes, welches bei Bildung des carminrothen in der Flüssigkeit bleibt, hat Genth nichts Bestimmteres mitgetheilt. Dieses Salz krystallisire rhombisch, sei schwer löslich in Salzsäure, gebe mit Platinchlorid ein gelbes Doppelsalz, mit andern Salzen (phosphors. Natron z. B.) durch doppelte Zersetzung gelbe Salze, welche bei dem Kochen mit Aetzkali Ammoniak entwickeln und Kobaltoxydulhydrat ausscheiden.

Nach F. Claudet (1) färbt sich eine Lösung von 1 Theil Kobaltchlorür und 4 Th. Chlorammonium bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak braun, ohne dafs ein Niederschlag entsteht; die Flüssigkeit absorbirt in einem Gefäfs, in welchem die Luft oft erneuert wird, rasch Sauerstoff und wird allmälig violettroth. Bei dem Kochen dieser mit Salzsäure stark angesäuerten Flüssigkeit wird ein carmoisinrothes Pulver abgeschieden, etwas Sauerstoffgas entwickelt sich, und die Flüssigkeit wird farblos. Der carmoisinrothe Niederschlag kann aus der Lösung in sieden-

(1) Phil. Mag. [4] II, 253; Chem. Soc. Qu. J. IV, 355; J. pr. Chem. LIV, 270; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 278; Pharm. Centr. 1851, 865; Ann. ch. phys. [3] XXXIII, 483.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

dem Wasser, welchem etwas Salzsäure zugesetzt ist, in rubinrothen Reguläroctaëdern krystallisirt erhalten werden. 1 Theil dieser Verbindung löst sich in 244 Wasser von 15°,5, in weniger siedendem; die Lösung ist roth und zersetzt sich, schnell bei dem Sieden, wenn nicht etwas Salzsäure zugesetzt ist. Salzsäure, gesättigte Lösungen von Chlorammonium und Chlornatrium, Alkohol schlagen diese Verbindung aus der Lösung nieder. Die Zusammensetzung dieser Verbindung (lufttrocken) ist 3 Cl, 2 Co, 5 N, 16 H; die rationelle Formel läfst sich schreiben :

$$3\ NH_4Cl + 2\ NH_2Co \text{ oder } Cl_3\begin{cases}NH_2Co_2\\NH_3,NH_4\\NH_3,NH_4\end{cases} \text{ oder } ClN\begin{cases}H_2\\Co_2\end{cases} + 2\ ClN\begin{cases}H_2\\NH_4\end{cases},$$

wo als näherer Bestandtheil Ammoniak oder Ammonium angenommen ist, in welchem ein Theil des Wasserstoffs durch Kobalt oder durch Ammonium ersetzt ist.

In einer Glasröhre zum Rothglühen erhitzt, zerfällt diese Chlorverbindung zu Ammoniakgas, Chlorammonium und Kobaltchlorür. Wird die Verbindung mit salpeters. Silberoxyd und Salpetersäure behandelt, so wird erst bei dem Sieden der Chlorgehalt vollständig ausgefällt. Siedende Salzsäure wirkt auf die Verbindung nicht ein; Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen sie theilweise, unter Bildung von Salzen, die der Chlorverbindung entsprechen. Kali und Natron geben mit der Lösung der Verbindung unter Ammoniakentwicklung einen Niederschlag eines Hydrats einer höheren Oxydationsstufe des Kobalts; Barythydrat wirkt eben so ein, jedoch erst bei Erhitzen. Kohlens. Kali oder Natron wirkt nicht ein. Schwefelwasserstoff fällt aus der Lösung das Kobalt als Zweifach-Schwefelkobalt. Bei dem Kochen der Lösung der Chlorverbindung entweicht Ammoniak, und es bildet sich ein Niederschlag, wahrscheinlich $Co_3O_4 + 3\ HO$, welchem etwas Stickstoffkobalt beigemengt ist.

Bei Zusatz einer warmen Lösung dieser Chlorverbindung zu überschüssigem Platinchlorid entsteht ein röthlich-gelber, seideartiger Niederschlag, welcher 3 Cl, 2 Co, 5 N,

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

16 H + 2 $PtCl_2$ enthält; in gleicher Weise mit Quecksilberchlorid eine aus kleinen rothen Nadeln bestehende Verbindung 3 Cl, 2 Co, 5 N, 16 H + 6 HgCl.

Wird der Chlorverbindung der Chlorgehalt durch frisch gefälltes Silberoxyd entzogen, so bildet sich die entsprechende Sauerstoffverbindung. Die Flüssigkeit wird roth, stark alkalisch, und riecht zuerst nicht nach Ammoniak; nach einigen Stunden tritt Zersetzung ein, unter Entwicklung von Ammoniak und Ausscheidung von Kobaltoxydhydrat.

Aus der Chlorverbindung lassen sich durch doppelte Zersetzung mit verschiedenen Silbersalzen mehrere der ersteren entsprechende Salze darstellen, und aus dem so bereiteten kohlens. Salz die Jod- und die Bromverbindung, welche gleichfalls Reguläroctaëder bilden.

Claudet glaubt, dafs sich die Chlorverbindung ihrer Schwerlöslichkeit wegen gut dazu eigne, aus Kobalterzen eine reine Kobaltverbindung und aus dieser dann reines Kobalt darzustellen.

Fremy (1) hat mitgetheilt, dafs bei Einwirkung der Luft auf eine mit Ammoniak versetzte Lösung eines Kobaltoxydulsalzes unter Sauerstoffabsorption und Bräunung der Flüssigkeit sich Salze bilden, deren Basis aus Ammoniak und einem Oxyd des Kobalts bestehe; diese Salze scheiden sich allmälig in Krystallen ab. Aus salpeters. Kobaltoxydul entstehen so nach einander drei verschiedene Salze mit zunehmendem Gehalt an Sauerstoff; die zuerst sich absetzenden Krystalle werden durch kaltes Wasser unter Sauerstoffentwicklung zersetzt. — Nach einer weiteren Mittheilung Fremy's (2) giebt es auch Salze, deren Basis Kobalt, Sauerstoff und Chlor enthält. Ein solches Salz entstehe bei der Einwirkung von Chlor auf eine Lö-

(1) Compt. rend. XXXII, 509; Instit. 1851, 113; J. pharm. [3] XIX, 321; J. pr. Chem. LII, 511; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 277; Chem. Gaz. 1851, 165. — (2) Compt. rend. XXXII, 808; Instit. 1851, 170; J. pharm. [3] XIX, 401; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 277; Chem. Gaz. 1851, 280.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

sung von essigs. Kobaltoxydul; seine Basis sei Kobaltoxyd, in dem ein Theil des Sauerstoffs durch Chlor ersetzt ist. Bei Einwirkung von Salzsäure auf die Salze, deren Basis Ammoniak und ein Oxyd des Kobalts ist, werde ein Theil des Sauerstoffs im letzteren durch Chlor ersetzt, unter Bildung violettrother, in Wasser fast unlöslicher Salze, deren Chlorgehalt durch salpeters. Silberoxyd erst bei dem Sieden ausgeschieden und wieder durch Sauerstoff ersetzt werde.

Kupfer.

Sénarmont (1) fand, dafs aus Lösungen von Kupfer- oder Silbersalzen, wenn sie mit irgend einem verbrennlichen Stoff auf 150 bis 250° erhitzt werden, das Metall vollständig reducirt ausgeschieden wird.

Wöhler (2) fand hinsichtlich der Reduction, welche bei Einwirkung von Phosphor auf eine Lösung von schwefels. Kupferoxyd in verschlossenen Gefäfsen stattfindet, Folgendes. Sind die Phosphorstücke mit blanken Kupferdrähten in Berührung, so findet auch auf diesen die Reduction von Kupfer statt, und es bilden sich isolirte octaëdrische Krystalle, die bei Monate lang dauerndem Procefs grofs genug werden, dafs ihre Form dem unbewaffneten Auge unterscheidbar sei; auch er beobachtete hierbei die Bildung von Phosphorkupfer neben dem reducirten Kupfer. — Die Umstände, unter welchen Kupfer aus einer Lösung von schwefels. Kupferoxyd durch schweflige Säure reducirt wird, sind nach Wöhler (3), dafs eine nicht zu concentrirte Lösung von schwefels. Kupferoxyd mit schwefliger Säure gesättigt und so lange zum Sieden erhitzt wird, bis die anfänglich grün gewordene Lösung wieder blau geworden und alle schweflige Säure ausgetrieben ist; dabei scheidet sich etwas metallisches Kupfer als ein schön blafsrothes, krystallinisch schimmerndes Pulver aus, welches

(1) In der S. 16 angef. Abhandl. Nach einer Mittheilung von R. Böttger bildet sich bei dem *Kochen* einer Lösung von schwefels. Kupferoxyd mit Phosphor viel schwarzes Phosphorkupfer, welches mit Cyankalium Phosphorwasserstoffgas (selbstentzündliches und nicht selbstentzündliches) entwickelt. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 126; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 751; J. pr. Chem. LIV, 138. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 127.

aus mikroscopischen octaëdrischen Krystallen, meist sechsseitigen Tafeln, besteht.

Schwefligs. Kupfersalze.

Durch Einwirkung von wässeriger schwefliger Säure auf Kupferoxyd oder kohlens. Kupferoxyd, oder von schwefligs. Kali oder Natron auf schwefels. oder salpeters. Kupferoxyd in der Wärme hatte Chevreul (1) ein rothes krystallinisches Salz erhalten, für dessen Zusammensetzung er Zahlen fand, die der Formel 4 Cu_2O, 5 SO_2 + 5 HO entsprechen. J. S. Muspratt (2) hatte für die Zusammensetzung dieses Salzes die Formel Cu_2O, SO_2 + HO aufgestellt. Böttinger (3) hatte gefunden, dafs eine Mischung von wässerigem schwefels. Kupferoxyd mit schwefligs. Ammoniak, welches so viel freie Säure enthält, dafs in der Kälte kein Niederschlag entsteht, bei Erwärmen auf 60° weifse Blättchen eines Doppelsalzes 2 Cu_2O, NH_3, 3 SO_2, 3 HO abscheidet, während bei Siedehitze sich das rothe Salz bildet, dem er die Zusammensetzung 3 Cu_2O, 4 SO_2 + 4 HO beilegte. Rammelsberg (4) fand, dafs das rothe Salz Kupferoxyd und Kupferoxydul enthalte, und drückte seine Zusammensetzung aus durch Cu_2O, SO_2 + CuO, SO_2 + 2 HO; Muspratt (5) beharrte indefs bei der von ihm früher aufgestellten Formel. — Ueber diesen Gegenstand sind im Jahre 1851 Versuche von Döpping und von Rogojski bekannt geworden.

Döpping (6) hat die rothen Krystalle untersucht, welche sich bei anhaltendem Einleiten von schwefligs. Gas in eine Lösung von schwefels. Kupferoxyd bilden (7), oder bei längerer Einwirkung von wässeriger schwefliger Säure auf den Niederschlag, welcher in der bei vorstehendem Verfahren bleibenden Flüssigkeit durch Zusatz von kohlens.

(1) Ann. chim. [1] LXXXIII, 181. — (2) Ann. Ch. Pharm. L, 284; Berzelius' Jahresber. XXV, 219. — (3) Ann. Ch. Pharm. LI, 410; Berzelius' Jahresber. XXV, 219. — (4) Pogg. Ann. LXVII, 397; Berzelius' Jahresber. XXVI, 206. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 370. — (6) Petersb. Acad. Bull. IX, 179; J. pr. Chem. LIII, 99; Pharm. Centr. 1851, 486. — (7) Vgl. oben S. 364.

Schwefligs. Kupfersalze.

Natron gebildet wird; ohne Rücksicht auf die Frage, ob neben Kupferoxydul auch Kupferoxyd darin enthalten sei, stellt er für ihre Zusammensetzung die Formel 3 Cu_2O, 4 SO_2 + 4 HO (die schon von Böttinger gegeben wurde) auf.

Rogojski (1) erhielt folgende Verbindungen. *Schwefligs. Kupferoxydul-Ammoniak* entsteht bei Zusatz von schwefels. Kupferoxyd zu überschüssigem schwefligs. Ammoniak, wo es sich, namentlich in der Wärme, in gelblichen oder farblosen Blättchen oder aus concentrirterer Flüssigkeit als hellgelber körniger Niederschlag abscheidet. Es läfst sich auch darstellen durch Zersetzen von schwefels. Kupferoxyd durch überschüssiges schwefligs. Ammoniak und Einleiten von schwefligs. Gas in die braune Flüssigkeit, die sich allmälig unter Ausscheidung jenes Salzes entfärbt; oder durch Auflösen des schwefligs. Kupferoxyd-Kupferoxyduls in Ammoniak und Einleiten von schwefligs. Gas. Das Salz, über Schwefelsäure getrocknet Cu_2O, NH_4O, 2 SO_2, bildet einen weifsen krystallinischen Niederschlag, der in kaltem Wasser unlöslich ist; bei dem Sieden mit Wasser entweicht schweflige Säure, schwefligs. Ammoniak geht in Lösung und Kupferoxydul bleibt zurück. Andauernde Einwirkung schwefliger Säure auf das in Wasser suspendirte Salz verwandelt es in schwefligs. Kupferoxydul; mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt es sich unter Bildung von schwefels. Kupferoxyd und metallischem Kupfer; in Berührung mit einer Lösung von schwefels. Kupferoxyd verwandelt es sich sogleich in schwefligs. Kupferoxyd-Kupferoxydul. — *Schwefligs. Kupferoxydul*, Cu_2O, SO_2 + HO, entsteht bei anhaltender Einwirkung von schwefligs. Gas auf das in Wasser vertheilte Ammoniak-Doppelsalz; es ist ein mennigfarbiges krystallinisches Pulver. Mit Salzsäure

(1) Laur. u. Gerh. C. R. 1851, 156; J. pr. Chem. LIII, 403; im Ausz. Compt. rend. XXXII, 943; Instit. 1851, 210; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 255; Pharm. Centr. 1851, 585.

bildet es nur Kupferchlorür, mit Ammoniak entsteht keine blau gefärbte Lösung; es enthält also kein Kupferoxyd. — Für das nach Chevreul's Verfahren dargestellte Salz fand auch Rogojski, dafs es *schwefligs. Kupferoxyd-Kupferoxydul* ist, und er bestätigte Rammelberg's Formel Cu_2O, CuO, $2\ SO_2 + 2\ HO$; dieses Salz bildet sich bei Einwirkung von schwefliger Säure auf in Wasser suspendirtes Kupferoxyd und bei dem Erhitzen von schwefels. Kupferoxyd mit schwefligs. Ammoniak oder schwefligs. Natron. Bei Anwendung von schwefligs. Kali entsteht eine eben so gefärbte krystallinische Substanz, die indefs Kali enthält und welcher Rogojski die Formel $3\ Cu_2O$, $3\ CuO$, $2\ KO$, $8\ SO_2$ beilegt.

Schwefligs. Kupfersalze.

Sénarmont's Versuche über die Nachbildung natürlich vorkommender kohlens. Salze wurden in früheren Berichten (1) besprochen. Er hat jetzt noch gefunden (2), dafs bei der Fällung eines löslichen Kupferoxydsalzes durch einfach- oder zweifach-kohlens. Natron bei 150 bis 225°, oder bei der Zersetzung von Kupferchlorid durch kohlens. Kalk bei derselben Temperatur, sich *basisch-kohlens. Kupferoxyd* von der Zusammensetzung des Malachits, CuO, $CO_2 + CuO$, HO, abscheidet.

Kohlens. Kupferoxyd.

H. Struve (3) hat einige neue Verbindungen von Kohlensäure und Kupferoxyd beschrieben. Der Niederschlag aus schwefels. Kupferoxyd durch kohlens. Kali oder Natron hat nach Brunner (4), wenn rasch gesammelt und an der Luft getrocknet, die Zusammensetzung CuO, $CO_2 + CuO$, $HO + HO$; wird derselbe noch feucht in eine heifse, nicht concentrirte Lösung von einfach- oder zweifach-kohlens. Kali oder Natron eingetragen, oder schwefels. Kupferoxyd mit überschüssigem kohlens. Alkali gefällt und

(1) Jahresber. f. 1849, 224; f. 1850, 254. — (2) In der S. 16 angef. Abhandl. — (3) Aus d. Verhandl. d. mineral. Gesellsch. zu St. Petersburg, Jahrg. 1850 — 1851, S. 100 in Pharm. Centr. 1851, 806; J. pr. Chem. LIV, 280; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 253. — (4) Instit. 1844, 214; Berzelius' Jahresber. XXV, 290.

Kohlens. Kupferoxyd. stehen gelassen, so erhält man ein grünes, grobkörniges, schweres Pulver, an der Luft getrocknet 3 (CuO, CO_2 + CuO, HO) + HO, welches bei 100° zu CuO, CO_2 + CuO, HO wird. Wird die Verbindung CuO, CO_2 + CuO, HO + HO mit einer sehr concentrirten Lösung von zweifach-kohlens. Natron erwärmt, so löst sie sich ganz oder theilweise, und aus der blauen Lösung krystallisirt ein Doppelsalz CuO, CO_2 + NaO, CO_2 + 3 HO (1). Bei dem Uebergiefsen des letzteren mit Wasser wird es unter Entwicklung von Kohlensäure zersetzt, und nach längerer Einwirkung des Wassers bleibt eine grüne Verbindung 2 (CuO, CO_2) + 3 (CuO, HO) + 3 HO. In einem mit Blase verschlossenen, mit zweifach-kohlens. Natron gefüllten und in eine Lösung von schwefels. Kupferoxyd tauchenden Cylinder setzt sich innen an der Blase CuO, CO_2 + NaO, CO_2 + 3 HO ab, aufsen 3 (CuO, CO_2 + CuO, HO) + HO.

Ueber die Verbindungen von Kohlensäure und Kupferoxyd vgl. auch Seite 305 u. 311, und über kohlens. Doppelsalze S. 311.

Silber. Dauber (2) hat einen durch Electrolyse einer Lösung von salpeters. Silberoxyd gebildeten Silberkrystall untersucht; derselbe zeigte vorherrschend das Hexakisoctaëder 7 O$\frac{7}{5}$, Zwillingsbildung, so dafs die Zusammensetzungsebene einer Octaëderfläche parallel ist, untergeordnete Octaëderflächen an den Enden der Zwillingsaxe.

Casaseca (3) empfiehlt zur Reduction des Chlorsilbers, dasselbe in einem verschlossenen Glase mit Zucker und Kalilösung (aus 6 Theilen Kalihydrat auf 15 Theile Wasser) während 24 Stunden unter öfterem Umschütteln zu behandeln. Pelouze (4) erinnert, dafs dies Verfahren in der Pariser Münze angewendet wird, wo man indefs kochen läfst, und dafs es hier durch Levol eingeführt wurde.

(1) Vgl. S. 311. Kühn (Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 84) erwähnte eines krystallisirten Doppelsalzes CuO, CO_2 + NaO, CO_2 + 5HO. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 68. — (3) Compt. rend. XXXII, 686; J. pr. Chem. LIII, 318; Dingl. pol. J. CXX, 300. — (4) Compt. rend. XXXII, 688.

Salpeters. Silberoxyd.

Ueber die Darstellung des salpeters. Silberoxyds zum pharmaceutischen Gebrauch haben Schenkel u. Rieckher (1) und Pauls (2) ihre Erfahrungen mitgetheilt; Geubel (3) Versuche über das Verhalten der Lösungen von salpeters. Silberoxyd und schwefels. Kupferoxyd zu Metallen.

Chlorsilber.

Liebig (4) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs salpeters. Quecksilberoxyd die Fällung des Chlors durch Silber verhindert. Chlorsilber löst sich in einer warmen Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd in beträchtlicher Menge, wie bereits Wackenroder (5) beobachtete, und die Lösung setzt auf Zusatz von Wasser und beim Erkalten glänzende gelblichweifse Krystalle von reinem Chlorsilber ab. Essigs. Alkalien, zu der Lösung des Chlorsilbers in salpeters. Quecksilberoxyd gesetzt, fällen daraus Chlorsilber.

Nach J. J. Pohl (6) schwärzt sich Chlorsilber, bei 60 bis 80° gefällt und bei dieser Temperatur in der Flüssigkeit gelassen, selbst während mehrerer Tage nicht, bei niedrigerer Temperatur alsbald. Bereits dunkel gewordenes Chlorsilber wurde bei dem Erwärmen heller, indefs nie wiederum ganz entfärbt. In Berührung mit organischen Substanzen geschwärztes Chlorsilber wurde bei dem Erwärmen nicht heller.

Gold.

Buchner d. ä. (7) hat Versuche über das Gold mitgetheilt. Er kommt zu den Schlufsfolgerungen, das Gold habe die Fähigkeit, sich mit basischen Oxyden zu verbinden und den Sauerstoff derselben zu theilen; diese Verbindungen werden durch Säuren so zersetzt, dafs sich das basische Oxyd auflöse und das Gold sich metallisch ausscheide; das Goldpulver und auch das Knallgold werde vom Eiweifs in geringer Menge aufgenommen.

(1) Jahrb. pr. Pharm. XXII, 87. — (2) Arch. Pharm. [2] LXVIII, 158. — (3) Arch. Pharm. [2] LXVII, 153. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 128. — (5) Ann. Ch. Pharm. XLI, 317. — (6) Wien. Acad. Ber. VI, 574 (1851, Mai); J. pr. Chem. LVI, 59. — (7) Repert. Pharm. [3] IX, 154.

Platin. Diplatosamin und Cyan.

Leitet man, nach G. B. Buckton (1), durch eine mäfsig concentrirte, kohlensäurefreie Auflösung von *Diplatosamin* (2) Cyangas, so wird dieses langsam absorbirt und es scheidet sich nach einiger Zeit eine gelblichweifse, krystallinische Substanz ab, deren Bildung fortdauert, bis sich die Farbe der Lösung durch die theilweise Zersetzung des Cyans verändert. Diese Verbindung läfst sich leicht aus Wasser umkrystallisiren und bildet dann kleine farblose Krystalle, welche unter dem Mikroscop als in sternförmige Gruppen geordnete sechsseitige Tafeln erscheinen. Beim Erhitzen an der Luft entzündet sie sich von selbst und glimmt fort wie Zunder, während nur schwammiges Platin bleibt. Beim Erhitzen in einer Röhre entwickelt sie Ammoniak, aber das Cyan läfst sich darin durch Kali, Eisenoxydoxydul und Salzsäure nicht nachweisen. Sie ist der als cyanwasserstoffs. Platosamin, H_3PtN, HCy oder H_3PtN, Cy, betrachtete Körper, welcher schon von Reiset durch Sättigen der Base mit Blausäure erhalten wurde. — Leichter und in reichlicher Menge erhält man diese Verbindung, wenn man eine Lösung von salzsaurem Diplatosamin (dem directen Product der Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf Platinchlorür) mit Cyankalium versetzt. Der gebildete Niederschlag wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. — Die Bildung des cyanwasserstoffs. Platosamin aus Cyan und Diplatosamin erklärt sich, da die Mutterlauge kohlens. Ammoniak und kohlens. Diplatosamin enthält, aus der Zersetzung von Wasser, dessen Elemente mit dem Cyan Blausäure und Cyansäure erzeugen. Erstere bildet cyanwasserstoffs. Platosamin, Ammoniak und Wasser ($PtH_6N_2O, HO + HCy = PtH_3N, Cy + NH_3 + 2HO$); aus letzterer entsteht vorübergehend cyans. Diplatosamin, das durch Aufnahme von Wasser sogleich in das kohlens.

(1) Chem. Soc. Qu. J. IV, 26; Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 328; J. pr. Chem. LIII, 174; Pharm. Centr. 1851, 696; Laur. u. Gerh. C. R. 1851, 91. — (2) Jahresber. f. 1850, 336.

Diplatosamin und Cyan.

Salz und in kohlens. Ammoniak zerfällt ($PtH_6N_2O, CyO + 4HO = PtH_6N_2O, CO_2 + NH_4O, CO_2$). — Das cyanwasserstoffs. Platosamin ist in Kali, in Salzsäure und in verdünnter Schwefelsäure ohne Zersetzung löslich; von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird es zerlegt. Versetzt man die wässerige Lösung mit salpeters. Silberoxyd, so entsteht ein reichlicher, dem Cyansilber ähnlicher und wie dieses in Ammoniak löslicher Niederschlag, während die Flüssigkeit salpeters. Diplatosamin enthält, welches beim Verdampfen derselben herauskrystallisirt. Der Niederschlag ist Silberplatincyanid $AgPtCy_2$, dessen Zusammensetzung in der Art ermittelt wurde, dafs man aus seiner ammoniakalischen Lösung das Silber durch Schwefelammonium ausfällte, wo das Platin als Ammoniumplatincyanid in Lösung bleibt, welches beim Verdampfen in irisirenden Nadeln gewonnen werden kann. Kocht man das Silberplatincyanid mit Kali, so entsteht ein schwarzer, alles Silber enthaltender Niederschlag und die farblose Lösung liefert beim Verdunsten lange Nadeln von Kaliumplatincyanid. — Die Bildung des Silberplatincyanids und des salpeters. Diplatosamins aus cyanwasserstoffs. Platosamin und salpeters. Silberoxyd erklärt sich aus der Gleichung: $2 (PtH_3N, Cy) + AgO, NO_5 = PtH_6N_2O, NO_5 + AgPtCy_2$. Ein Versuch mit einer gewogenen Menge der Verbindung lieferte eine mit dieser Theorie übereinstimmende Menge von Silberplatincyanid. Von der Bildung dieser Platincyanverbindungen ausgehend, hält es Buckton für einfacher, das Reiset'sche Platosammoniumcyanid (cyanwasserstoffs. Platosamin) als Diplatosammoniumplatincyanid zu betrachten, welches mit ersterem isomer ist ($2 [PtH_3N, Cy] = PtH_6N_2, PtCy_2$). Das Silbersalz würde dann einfach durch doppelte Zersetzung entstehen:

$$\underbrace{PtH_6N_2, PtCy_2}_{\text{Diplatosammonium-platincyanid}} + \underbrace{AgO, NO_5}_{\text{Salpeters. Silberoxyd}} = \underbrace{PtH_6N_2O, NO_5}_{\text{Salpeters. Diplatosammoniumoxyd}} + \underbrace{AgPtCy_2}_{\text{Silberplatincyanid.}}$$

Durch Sättigen von Diplatosammoniumoxyd mit Platincyanwasserstoffsäure, oder noch leichter durch Vermischen

Diplatosamin und Cyan.

von salzs. Diplatosamin mit Kaliumplatincyanid erhält man in der That dieselbe oben beschriebene Verbindung (H_3PtN, Cy oder richtiger $PtH_6N_2, PtCy_2$). Digerirt man dagegen salzs. Platosamin mit überschüssigem Cyansilber, so liefert die abgegossene Flüssigkeit beim Verdunsten blafsgelbe, regelmäfsige Nadeln, welche in Wasser und in Ammoniak viel löslicher sind, als das Diplatosammoniumplatincyanid, und auch in dem Verhalten gegen Reagentien sich wesentlich davon unterscheiden; ihre procentische Zusammensetzung ist dieselbe, und entspricht gleichfalls dem atomistischen Verhältnifs H_3PtN, Cy; sie sind wahrscheinlich das eigentliche cyanwasserstoffs. Platosamin oder Platosammoniumcyanid.

Iridium.

Bei einer Verarbeitung des Platinrückstands durch gelindes Glühen desselben mit Chlornatrium in Chlorgas, Ausziehen der Masse mit Wasser, Concentriren der Flüssigkeit und Stehenlassen derselben erhielten Karmrodt und Uhrlaub (1) eine Verbindung von Iridiumsesquichlorid mit Chlornatrium und Wasser, von der Zusammensetzung $Ir_2Cl_3 + 4\ NaCl + 27\ HO$. Diese bildet grofse dunkelbraune, fast undurchsichtige Krystalle, monoklinometrische Pyramiden $+P . -P$ ($+P : +P = 102°30'$, $-P : -P = 117°10'$), welche an der Luft bald verwittern und schon bei 50° schmelzen; sie bilden mit dem halben Gewicht Wasser eine braunrothe Lösung, aus welcher indefs die Verbindung nicht wieder krystallisirt erhalten werden kann. Die Lösung giebt mit salpeters. Silberoxyd gefällt einen grün-braunen Niederschlag, aus welchem Ammoniak Chlorsilber auszieht; es bleibt eine dunkelgrünbraune Substanz ungelöst, von der Zusammensetzung $Ir_2Cl_3 + 3\ AgCl$.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 120; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 262.

Organische Chemie.

Daubeny (1) hat die Nomenclatur der organischen Verbindungen einer kritischen Betrachtung unterworfen. Er sucht zuvörderst, welche organische Verbindungen im Allgemeinen als in dieselbe Klasse gehörig betrachtet werden, wie eine solche Klasse definirt werden kann, und welche Benennung man am besten jeder Klasse beilegt. Er bespricht sodann, wie die verschiedenen Glieder jeder Klasse am besten zu bezeichnen seien. Wir können ihm hier nicht in die Einzelnheiten seiner Betrachtungen folgen, sondern müssen uns begnügen, die Gesichtspunkte, welche er selbst als die wichtigsten für die Bezeichnung organischer Substanzen hervorhebt, mitzutheilen. Verbindungen, die nur künstlich darstellbar sind, sollen wo möglich so bezeichnet werden, dafs die verschiedenen an ihrer Zusammensetzung Antheil nehmenden Substanzen angedeutet werden; doch soll jeder Bestandtheil nur mittelst einer einzigen Sylbe bezeichnet werden. So schlägt er für das Triäthylmethylammonium die Bezeichnung Triäthemethin vor, für das Diäthylmethylamylammonium die Bezeichnung Diäthemethamin u. s. f. Wo die rationelle Constitution

Allgemeines. Nomenclatur.

(1) Report of the British Assoc. for the Advancement of Science for 1851; im Ausz. Chem. Gaz. 1851, 317; Instit. 1851, 309.

Nomenclatur. einer Verbindung unbekannt ist, soll ein Name gewählt werden, welcher an eine hervorstechende chemische oder physikalische Eigenschaft erinnert, und zwar ein Name, dessen Ableitung aus der griechischen oder lateinischen Sprache leicht ersichtlich ist. Wenn eine Verbindung durch die Natur gebildet und nur künstlich isolirt ist, soll eine an den Ursprung erinnernde Benennung gewählt werden. Körper aus derselben Klasse, oder die nach demselben Typus gebildet sind, sollen Namen mit gleichen Endsylben haben; doch erscheine es unthunlich, länger bekannte und allgemein angenommene Benennungen nach diesem Princip abzuändern.

Constitution der organischen Verbindungen. Gerhardt und Chancel (1) haben in einer Abhandlung über die Constitution der organischen Verbindungen die Ideen übersichtlich dargelegt, welche nach ihnen hinsichtlich der Art, die Formeln organischer Verbindungen zu schreiben, als hauptsächlich leitende zu betrachten sind. Sie sprechen sich dagegen aus, s. g. rationelle Formeln — als den Ausdruck von etwas absolut Wahrem, der vermeintlichen eigentlichen atomistischen Constitution einer Verbindung, der Gruppirung der Elemente zu näheren Bestandtheilen derselben — aufzustellen. Sie ziehen es vor, synoptische Formeln zu gebrauchen, Formeln, welche diejenigen Beziehungen hinsichtlich der Zusammensetzung und der Zersetzungsweise übersehen lassen, die den Verbindungen von ähnlicher chemischer Natur zukommen. Sie halten es zu diesem Zweck namentlich für angemessen, negative Zahlen in die Formeln aufzunehmen, wodurch die Substanzen, die zur Bildung eines zusammengesetzten Körpers Anlafs geben und bei der Zersetzung derselben sich wieder bilden, noch in der Formel dieses Körpers selbst angedeutet werden, wenn man jene Substanzen auch nicht als unverändert in diesem Körper enthalten betrachten kann. Um ein Beispiel, für die in diesem Jahresbericht gebrauchten Aequivalent-

(1) Laur. u. Gerh. C. R. 1851, 65; J. pr. Chem. LIII, 257.

gewichte übersetzt, zu geben, betrachten sie als Typus der Kohlensäureverbindungen (diese Säure als zweibasisch genommen) den Ausdruck $C_2O_6 \left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$; den Kohlensäureäther ($C_{10}H_{10}O_6$, wenn die Formel 4 Volume Dampf ausdrücken soll) schreiben sie dann $(C_2O_{6-4} \left\{\begin{matrix}H,C_4H_6-_2O_2\\H,C_4H_6-_2O_2\end{matrix}\right.$, wo die Formel $C_4H_6O_2$ an den Alkohol, die negativen Zeichen an die Elimination von Wasser bei der Bildung erinnern. — Sie besprechen die Anordnung der organischen Verbindung nach Reihen, und erläutern ihre fast durchgängig schon früher ausgesprochenen Ansichten durch Erörterung zahlreicher einzelner Gegenstände. Wir müssen auf die Abhandlung selbst verweisen, da sich ein genügender Auszug aus derselben nicht wohl geben läfst.

Constitution der organischen Verbindungen.

In Beziehung auf eine Abhandlung von Martens (1), die zum Zweck hat, die Verträglichkeit des Substitutionsgesetzes mit der electrochemischen Theorie darzuthun, müssen wir auf das Original verweisen. — Hinsichtlich der Unterscheidung einbasischer und mehrbasischer organischer Säuren vgl. S. 292.

Gährung und Verwesung.

Buchner d. j. (2) hat über einige neue Gährungs- und Verwesungserscheinungen Mittheilungen gemacht. — Hinsichtlich der Gährung des *Taurins* (3) fand er, dafs dieselbe von Gallenblasenschleim (welcher als Ferment wirkt) nur bei Gegenwart einer alkalischen Basis (zweifach-kohlens. Natron z. B.) eingeleitet wird; die an einem mäfsig warmen Ort befindliche Flüssigkeit zeigt nach einigen Tagen einen faulig ammoniakalischen Geruch, Freiwerden von kohlens. Ammoniak, und Bildung von schwefliger Säure, die sich auf Zusatz einer starken Säure entwickelt; die Menge der schwefligen Säure, welche letztere bei dieser Gährung un-

(1) Instit. 1851, 109. — (2) Anzeigen der Münchner Acad. 1851, Nr. 19 u. 20; Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 203; Repert. Pharm. [3] VIII, 1; J. pr. Chem. LII, 473; Instit. 1851, 149. — (3) Frühere Beobachtungen Buchner's hierüber vgl. im Jahresber. f. 1849, 587 f.

Gährung und Verwesung.

mittelbar gebildet wird, vermehrt sich während einiger Wochen, nimmt aber dann wieder ab, in dem Maſse als das schwefligs. Natron durch Luftzutritt zu schwefels. wird. Durch zweifach-kohlens. Natron allein oder durch Ferment allein wird das Taurin nicht verändert; bei gleichzeitiger Einwirkung beider Agentien tritt aber die angegebene Zersetzung ein. Nach Buchner ist die Tauringährung in Beziehung auf die dabei entstehenden Producte mit der Einwirkung starker Alkalien auf Taurin (1) identisch; das Taurin zerfällt zu schwefliger Säure, Aldehyd oder dessen Elemente (welches zu Essigsäure oxydirt wird, die aber ihrerseits bei der Gährung zu Kohlensäure wird) und Ammoniak. — Eine neutrale Lösung von *essigs.* Alkali wird unter dem Einfluſs von faulendem thierischem Schleim, fauler Leber, Emulsinlösung oder Bierhefe in wenig Wochen zu kohlens. Alkali. An einem mäſsig warmen Orte werden nach Zusatz von etwas Ferment (z. B. einem kalt bereiteten wässerigen Auszug von Mandelkleie zu der verdünnten wässerigen Lösung) *citrons.* und *weins.* Alkali schnell, *bernsteins.* und *essigs.* Alkali langsamer, *oxals.* Alkali gleichfalls, aber am langsamsten, zu kohlens. Alkali. Buchner ist der Ansicht, die Oxalsäure werde hierbei unmittelbar zu Kohlensäure; bei der Gährung der Citronsäure und der Weinsäure findet sich in der ersten Zeit neben bereits gebildeter Kohlensäure eine groſse Menge Essigsäure. Bei einem gewissen Zeitpunkt der Verwandlung des bernsteins. Alkalis unter dem Einfluſs eines Ferments glaubt Buchner gleichfalls Essigsäure und Buttersäure (2) aufgefunden zu haben; unter den Gährungsproducten des citrons. Alkalis lieſs sich Bernsteinsäure nicht auffinden. — Auch die *Hippursäure* und das *Glycocoll* erkannte Buchner als gährungsfähige Substanzen; die erstere scheint ihm unter dem Einfluſs eines Ferments und bei Gegenwart eines Alkalis

(1) Vgl. Redtenbacher im Jahresber. f. 1847 u. 1848, 918. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 304 f.

eben so zersetzt zu werden, wie durch concentrirte Salzsäure, zu Benzoësäure und Glycocoll, welches letztere unmittelbar darauf unter Entwicklung einer bedeutenden Menge kohlens. Ammoniaks selbst wieder in einfachere Producte zerlegt werde.

Cyan und Cyanverbindungen. Bildung von Cyan.

H. Rieken (1) giebt eine kurze Beschreibung der dem Resultat nach (im Jahresber. f. 1850, 350, Note) schon angeführten Versuche über die directe Bildung von Cyan aus Kohle und Stickgas, eine Thatsache, die auch schon durch Bunsen und Playfair (2) festgestellt war. Nach Rieken wird kohlens. Kali, innig gemengt mit Kohle und erhitzt in einem glühend heifs zugeführten Strom von Stickgas, bei einer Temperatur, bei welcher das Kalium reducirt wird, vollständig in Cyankalium verwandelt. In einem Versuch war diese Umwandlung so vollkommen, dafs die concentrirte Lösung des Cyankaliums nicht im Geringsten mehr mit Säuren aufbrauste. Erhitzt man ein Gemenge von Kalium oder Antimonkalium (geglühtem Brechweinstein) und Kohle in einem Strom von Stickgas zum vollen Glühen, so entsteht keine Spur Cyankalium, zum Beweis, dafs zu dieser Cyanbildung nicht blofs freies Kalium, sondern zugleich eine so hohe Temperatur Bedingung ist, wie sie zum Freiwerden von Kalium aus Kali erforderlich ist.

Chlorcyan.

A. Wurtz (3) hat die, schon im Jahresber. f. 1847 und 1848, S. 475, nach einer vorläufigen Anzeige erwähnten Versuche über Chlorcyan weiter ausgedehnt. Durch Einleiten von Chlor in verdünnte und erkaltete Blausäure erhielt Wurtz — als er an dem Hals der Retorte, in welcher die Blausäure mit Chlor gesättigt wurde, eine rechtwinkelig gebogene, in Wasser von 0° tauchende Röhre

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 77; Pharm. Centr. 1851, 750; J. pr. Chem. LIV, 138; Instit. 1851, 382. — (2) J. pr. Chem. XLII, 262. 396. — (3) J. pharm. [3] XX, 14; Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 280.

Selencyanverbindungen.

Das *Selencyankalium*, $KCySe_2$, erhielt Crookes durch Schmelzen von 1 Th. Selen mit 3 Th. trocknem Ferrocyankalium in einem Retörtchen und Digestion der zerfliefslichen grünlichschwarzen Masse mit absolutem Alkohol; aus dem Filtrat wurde durch Einleiten von Kohlensäure das Cyankalium und cyans. Kali als (in absolutem Alkohol ganz unlösliches) zweifach-kohlens. Salz entfernt, sodann der Alkohol mit der Cyanwasserstoffsäure und Cyansäure abdestillirt, und der wässerige Auszug des Rückstandes über Schwefelsäure im leeren Raum zur Krystallisation gebracht. Das Selencyankalium bildet nadelförmige, denen des Schwefelcyankaliums ähnliche Krystalle; es ist zerfliefslich und wird von fast allen Säuren unter Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure und Ausfällung von Selen zersetzt. Es reagirt stark alkalisch und bewirkt beim Auflösen in Wasser eine bedeutende Erniedrigung der Temperatur. In einem verschlossenen Gefäfse erhitzt, schmilzt es noch unter der Rothglühhitze ohne Zersetzung zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt; bei Luftzutritt zersetzt es sich bei wenig über 100°. Die Bildung des Salzes erklärt sich aus der Gleichung : $FeCy_3, 2\,K + 4\,Se = 2\,KCySe_2 + FeC_2 + N$. Der Rückstand in der Retorte enthielt, neben unzersetztem Ferrocyankalium und Spuren von Selen, hauptsächlich Kohlenstoffeisen. Eine Entwickelung von Selenkohlenstoff konnte Crookes nicht, wie Berzelius, beobachten, da er einen Ueberschufs von Ferrocyankalium anwandte. — Versetzt man eine Auflösung von salpeters. Silberoxyd mit Selencyankalium, so erhält man Selencyansilber, $AgCySe_2$, als einen Niederschlag, der dem Chlorsilber ähnlich ist; vermischt man die Silberlösung vorher mit einem Ueberschufs von Ammoniak, so erhält man die Verbindung in kleinen, atlasartigen Krystallen. Sie wird am Licht schwarz, ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Ammoniak und in kalten verdünnten Säuren; beim Kochen mit concentrirten Säuren scheidet sich sogleich Selen ab, wenn die Säure nicht oxydirend wirkt. — Beim

Selencyanverbindungen.

Vermischen von essigs. Bleioxyd mit Selencyankalium fällt *Selencyanblei*, $PbCySe_2$, als citrongelbe, in siedendem Wasser unter geringer Zersetzung lösliche Verbindung nieder; die filtrirte Lösung setzt citronfarbige, in Alkohol unlösliche Nadeln ab. Das Salz zersetzt sich nur dann bei 100°, wenn es noch feucht ist. — *Selencyanquecksilber-Quecksilberchlorid*, $HgCySe_2$, $HgCl$, erhält man durch Vermischen von Selencyankalium mit einem Ueberschufs von Quecksilberchlorid; die gelblichen Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle sind in kaltem Wasser nur wenig löslich, etwas leichter in heifsem, und noch mehr in Alkohol und verdünnter Salzsäure, welche letztere jedoch nach einiger Zeit Selen abscheidet. Die Darstellung von Selencyanquecksilber für sich gelang nicht, sofern stets das vorstehende Salz erhalten wurde (1). — Leitet man durch eine erwärmte wässerige Lösung von Selencyanblei, in welcher noch dasselbe Salz fein zertheilt suspendirt ist, einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff, erhitzt dann fast zum Sieden und filtrirt, so erhält man Selencyanwasserstoffsäure, $HCySe_2$, in wässeriger Lösung, die sehr sauer reagirt und durch Kochen und Stehen an der Luft leicht zersetzt wird. Sie läfst sich ohne Zersetzung selbst im leeren Raum über Schwefelsäure nicht concentriren; fast alle Säuren scheiden sogleich Selen ab, während Cyanwasserstoffsäure in Lösung bleibt. Die Säure löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwickelung auf und verdrängt die Kohlensäure aus ihren Salzen. — Die nachfolgenden, nicht auf ihre Zusammensetzung untersuchten Verbindungen wurden durch directe Verbindung dargestellt. *Selencyannatrium* ist alkalisch, leicht löslich, im leeren Raum in kleinen blätterigen Krystallen

(1) Vermischt man dagegen, nach Crookes' Beobachtung, Quecksilberchlorid mit einem Ueberschufs von Schwefelcyankalium, so erhält man einen voluminösen Niederschlag von nadelförmigen Krystallen, die aber frei von Chlor und nach der Formel $HgCyS_2$ zusammengesetzt sind.

Selencyanverbindungen. anschiefsend; *Selencyanbaryum* ist zerfliefslich, dem Kaliumsalz ähnlich; *Selencyanstrontium* krystallisirt in deutlich begrenzten Prismen, *Selencyancalcium* in sternförmigen Gruppen von Nadeln; *Selencyanmagnesium* trocknet zu einer gummiartigen Masse ein; *Selencyanzink* bildet luftbeständige prismatische Nadeln. — Eine auf der Bildung von *Selencyaneisen* beruhende Färbung wurde nur Einmal zufällig bei der Darstellung von Selencyankalium erhalten, wo die alkoholische Lösung blutroth wurde und bei Luftzutritt unter Abscheidung von Selen sich wieder entfärbte. Weder durch doppelte Zersetzung von Eisenoxydsalzen mit Selencyanmetallen, noch durch Behandlung von Eisenoxyd mit Selencyanwasserstoff liefs sich eine Färbung der Verbindung erhalten. — Vermischt man Selencyankalium mit schwefels. Kupferoxyd, so erhält man einen bräunlichen Niederschlag, der sich rasch zu schwarzem Selenkupfer und zu Selenwasserstoff zersetzt.

Amidartige Verbindungen des Cyans. Durch Zusammenbringen von gasförmigem Chlorcyan und Ammoniakgas hatte Bineau (1) eine feste Substanz, s. g. Chlorcyanammoniak, erhalten, für deren Zusammensetzung er die Formel $CyCl + 2 NH_3$ aufstellte. Cloëz und Cannizzaro (2) erkannten, dafs diese Substanz ein Gemenge von Chlorammonium und einem amidartigen Körper $C_2H_2N_2 = Cy, NH_2$ ist, und dafs die Entstehung des Gemenges nach dem Schema $CyCl + 2 NH_3 = NH_4Cl + Cy, NH_2$ vor sich geht. Um den amidartigen Körper, *Cyanamid*, darzustellen, leitet man gasförmiges Chlorcyan in eine Auflösung von Ammoniakgas in wasserfreiem Aether; es scheidet sich Chlorammonium ab, und bei dem Abdestilliren des Filtrats im Wasserbad bleibt reines Cyanamid zurück. Dieses ist weifs, krystallisirbar, schmilzt bei 40°, kann aber weit unter dieser Temperatur flüssig bleiben,

(1) Ann. ch. phys. [2] LXVII, 286; LXX, 251; Berzelius' Jahresber. XIX, 255; XX, 138. — (2) Compt. rend. XXXII, 62; Instit. 1851, 18; Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 228; J. pr. Chem. LII, 282; Pharm. Centr. 1851, 161.

Amidartige Verbindungen des Cyans.

wo es dann nach Berührung mit einem starren Körper sogleich fest wird. Gegen 150° erhitzt wird das Cyanamid sogleich unter starker Wärmeentwickelung fest; die Zusammensetzung bleibt ungeändert, aber die Eigenschaften sind dann vollkommen die des *Melamins*, welches man hiernach als das Amid der Cyanursäure zu betrachten und als *Cyanuramid* oder *Cyanuramin* zu bezeichnen hätte, wenn sich bei der höheren Temperatur 3 Atome Cyanamid zu Einem Atom zusammenlegen. An trockener Luft verändert sich das Cyanamid nicht; es löst sich leicht in Wasser, aber bei dem Abdampfen der Lösung entsteht ein beinahe unlöslicher Rückstand, vermuthlich Cyanuramin. Alkohol und wasserfreier Aether lösen das Cyanamid ohne Zersetzung; Alkalien zersetzen es; mit einigen Säuren, namentlich mit Salpetersäure, bildet es krystallisirbare Verbindungen. Wird wenig Salpetersäure einer ätherischen Lösung von Cyanamid zugesetzt, so bildet sich salpeters. Harnstoff. — Zu den s. g. zusammengesetzten Ammoniaken verhält sich das Chlorcyan analog wie zu dem Ammoniak; es bilden sich salzs. Salz der angewendeten Basis und eine entsprechende amidartige Cyanverbindung. Die von Cloëz und Cannizzaro bis jetzt untersuchten derartigen Verbindungen sind:

Cyanamid	$C_2H_2N_2$	$= Cy, H_2N$
Cyanmethylamid	$C_4H_4N_2$	$= Cy, C_2H_4N$
Cyanäthylamid	$C_6H_6N_2$	$= Cy, C_4H_6N$
Cyanamylamid	$C_{12}H_{12}N_2$	$= Cy, C_{10}H_{12}N$.

Cloëz und Cannizzaro erinnern daran, dafs manchmal die Einwirkung des Chlorcyans auf eine Base die Bildung einer neuen Base veranlafst, welche dann als gepaarte Verbindung der amidartigen Cyanverbindung der angewendeten Base und dieser Base selbst betrachtet werden könne; so das *Melanilin* (1) als Anilin + Cyananilid ($C_{26}H_{13}N_3 = C_{12}H_7N + Cy, C_{12}H_6N$).

Auch die aus Bromcyan und Jodcyan mit Ammoniak sich bildenden Substanzen (Bineau's *Bromcyan-Ammoniak*

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 659.

Amidartige Verbindungen des Cyans.

und *Jodcyan-Ammoniak*) sind Gemenge von Ammoniaksalz und Cyanamid. Bromcyan und Jodcyan verhalten sich überhaupt gegen die flüchtigen Basen ganz ähnlich wie Chlorcyan.

Festes Chlorcyan sollte mit Ammoniak Chlorammonium und *Cyanuramin (Melamin)* bilden, welche Vermuthung Cloëz und Cannizzaro durch den Versuch prüfen wollen.

Aetherarten der Cyansäure; Umwandlung in zusammengesetzte Harnstoffe.

Wurtz (1) hat durch Einwirkung verschiedener flüchtiger Basen auf Cyansäure und namentlich auf die Aetherarten der Cyansäure eine Reihe von Verbindungen dargestellt, welche er als *zusammengesetzte Harnstoffe* bezeichnet, und die von dem gewöhnlichen Harnstoff $C_2H_4N_2O_2$ dadurch verschieden sind, dafs Ein oder mehrere Aeq. Wasserstoff durch ebensoviel Aeq. eines organischen Radicals ersetzt sind; diese Verbindungen reagiren neutral, verbinden sich mit Salpetersäure, und zerfallen unter dem Einflufs von Kali zu Kohlensäure und flüchtiger Basis. — *Methyl-Harnstoff* $C_2H_3(C_2H_3)N_2O_2$ wird erhalten durch Verdampfen der gemischten Lösungen von schwefels. Methylamin und cyans. Kali und Behandeln des Rückstandes mit Alkohol (2); das sich bildende cyans. Methylamin wird in der Wärme in ganz entsprechender Weise umgewandelt wie das cyans. Ammoniak. Der Methylharnstoff krystallisirt in durchsichtigen vierseitigen Prismen, welche zerfliefslich sind; die hinreichend concentrirte wässerige Lösung giebt mit Salpetersäure einen Niederschlag $C_4H_6N_2O_2$, HO, NO_5. — *Dimethyl-Harnstoff* $C_2H_2(C_2H_3)_2N_2O_2$ bildet sich bei Einwirkung von Wasser (3) oder von Methylamin auf cyans. Methyloxyd ($2\ C_4H_3NO_2 + 2\ HO = 2\ CO_2 + C_6H_8N_2O_2$; oder $C_4H_3NO_2 + C_2H_5N = C_6H_8N_2O_2$); er krystallisirt leicht, verändert sich nicht an der Luft, schmilzt gegen 97°, kann unzersetzt verflüchtigt werden, und ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Durch Kali wird er zu Kohlensäure und Methylamin ($C_6H_8N_2O_2 + 2\ KO + 2\ HO = 2\ (KO, CO_2)$

(1) Compt. rend. XXXII, 414; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 346; J. pr. Chem. LIII, 44; Pharm. Centr. 1851, 487. — (2) Jahresber. f. 1850, 445. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 679.

Aetherarten der Cyansäure; Umwandlung in zusammengesetzte Harnstoffe.

$+ 2 C_2H_4N$). — Damit isomer ist der *Aethyl-Harnstoff* $C_2H_3(C_4H_5)N_2O_2$, welcher durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf cyans. Aethyloxyd entsteht (1); er ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, und krystallisirt aus der letzteren Lösung in grofsen Prismen, die bei dem Erhitzen auf 200° sich unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung von später zu beschreibenden festen Producten zersetzen; die wässerige Lösung wird durch Chlor zersetzt, unter Bildung einer schweren, manchmal allmälig krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Die wässerige Lösung wird durch Salpetersäure nicht gefällt, aber bei dem Verdunsten der Mischung im luftleeren Raum krystallisirt die salpeters. Verbindung. — *Diäthyl-Harnstoff* $C_2H_2(C_4H_5)_2 N_2O_2$ bildet sich bei Einwirkung von Wasser auf cyans. Aethyloxyd (2), und auch aus cyans. Aethyloxyd mit Aethylamin; durch Mischung der wässerigen Lösung mit Salpetersäure und Abdampfen im Wasserbad erhält man abgeplattete rhombische Prismen $C_{10}H_{12}N_2O_2$, HO, NO_5, welche sehr sauer und sehr zerfliefslich sind. — Durch Einwirkung von Methylamin auf cyans. Aethyloxyd bildet sich *Methyläthyl-Harnstoff* $C_2H_2(C_2H_3)(C_4H_5)N_2O_2$, welcher sehr zerfliefslich ist. — *Amyl-Harnstoff* $C_2H_3(C_{10}H_{11})N_2O_2$ bildet sich bei Einwirkung von Ammoniak auf cyans. Amyloxyd (3); seine salpeters. Verbindung krystallisirt und verändert sich nicht an der Luft. — *Aethylamyl-Harnstoff* $C_2H_2(C_4H_5)(C_{10}H_{11})N_2O_2$ entsteht bei Einwirkung von Amylamin auf cyans. Aethyloxyd. — Anilin löst sich unmittelbar unter Wärmeentwickelung in cyans. Aethyloxyd; bei dem Erkalten der Flüssigkeit gesteht sie zu einer krystallinischen Masse von *Phenyläthyl-Harnstoff* $C_2H_2(C_{12}H_5)(C_4H_5)N_2O_2$, welcher durch Kali zu Kohlensäure, Anilin und Aethylamin zersetzt wird ($C_{18}H_{12}N_2O_2 + 2 KO + 2 HO = 2 [KO, CO_2] + C_{12}H_7N$

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 691; früher (Jahresber. f. 1849, 428) bezeichnete Wurtz diese Verbindung als Metacetylharnstoff. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 691 f. — (3) Jahresber. f. 1849, 428.

Aetherarten der Cyansäure; Umwandlung in zusammengesetzte Harnstoffe.

+ C_4H_7N). Coniin und Nicotin bilden in derselben Weise krystallisirbare Verbindungen. — Es gelang Wurtz nicht, mit Bestimmtheit die Bildung von Harnstoffen, wo 3 oder 4 Aeq. Wasserstoff des gewöhnlichen Harnstoffs durch ein organisches Radical vertreten wären, nachzuweisen; seine Versuche, die Bildung solcher Verbindungen durch Einwirkung von Diäthylamin und Triäthylamin auf cyans. Aethyloxyd zu bewerkstelligen, gaben keine entscheidenden Resultate. Uebrigens hat A. W. Hofmann (1) den *Teträthyl-Harnstoff* $C_2(C_4H_5)_4 N_2O_2$ durch Einwirkung von Teträthylammoniumoxyd auf cyans. Aethyloxyd dargestellt.

Säuren und dahin Gehöriges. Oxalsäure.

1 Theil bei 100° getrocknetes oxals. Natron löst sich nach J. J. Pohl (2) bei 21°,8 in 26,78 Wasser, bei dem Siedepunkt der Lösung in 16,02 Wasser; 1 Theil vierfach-oxals. Kali ($KO, 3HO, 4C_2O_3 + 4HO$) löst sich bei 20°,6 in 20,17 Wasser.

Pyromellithsäure.

Nach O. L. Erdmann (3) ist das bei dem Erhitzen von Mellithsäure sich bildende Sublimat nicht unveränderte Mellithsäure, sondern eine neue Säure, die er als *Pyromellithsäure* bezeichnet. Sie bildet sich am reichlichsten bei langsamem Erhitzen freier Mellithsäure in einer Retorte, wo das sich bildende Sublimat schmilzt, in den Hals der Retorte fliefst und strahlig-krystallinisch erstarrt; hierbei entwickeln sich Gase (hauptsächlich Kohlensäure) und Kohle bleibt zurück. Die Pyromellithsäure bildet sich auch bei langsamer Destillation von melliths. Salzen mit concentrirter Schwefelsäure, wo sie mit letzterer übergeht, während sich zugleich viel Kohlensäure, etwas Kohlenoxydgas und zuletzt

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 274; vgl. in diesem Bericht bei den organischen Basen. — (2) Wien. Acad. Ber. VI, 596 (1851, Mai); J. pr. Chem. LVI, 216. — (3) J. pr. Chem. LII, 430; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 281; Pharm. Centr. 1851, 513; Laur. u. Gerh. C. R. 1851, 98.

Pyromellith-säure.

schweflige Säure entwickeln. Zur Reindarstellung der Pyromellithsäure wird am besten das durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigte Natronsalz mittelst Salpetersäure oder Salzsäure zersetzt. Die Pyromellithsäure löst sich in kaltem Wasser wenig (100 Wasser von 16° lösen 1,42 getrocknete Säure), reichlich in heifsem; aus der letzteren Lösung krystallisirt sie in Tafeln des triklinometrischen Systems. Sie löst sich leicht in Alkohol, und in Salzsäure, Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure bei dem Sieden ohne Zersetzung. Erhitzt schmilzt und sublimirt sie unter theilweiser Zersetzung. Die freie Säure giebt mit einfach-essigs. Bleioxyd einen weifsen Niederschlag, mit den Lösungen anderer Salze keine Fällung. Sie bildet mit den Alkalien krystallisirbare, in Wasser leicht lösliche, in Alkohol unlösliche Salze. Die Lösungen des Ammoniak- und des Natronsalzes geben mit Chlorbaryum, einfach-essigs. Bleioxyd und salpeters. Silberoxyd weifse Niederschläge; mit Chlorcalcium in der Kälte langsam, beim Erhitzen sogleich einen krystallinischen Niederschlag; mit schwefels. Kupferoxyd bei Anwendung verdünnter Lösungen in der Kälte nach längerer Zeit kleine grüne Krystalle, bei dem Erhitzen einen krystallinischen Niederschlag. — Erdmann läfst es unentschieden, ob die hypothetisch-wasserfreie Säure einbasisch und C_5O_3, oder zweibasisch und $C_{10}HO_6$ sei. Nach der ersteren Annahme wäre die krystallisirte Säure C_5O_3, HO + HO, die bei 100 bis 130° getrocknete C_5O_3, HO; das bei 120° getrocknete Silbersalz AgO, C_5O_3; das lufttrockene krystallinische Kalksalz CaO, $C_5O_3 + 2\frac{1}{2}$ HO; das bei 120° getrocknete Bleioxydsalz PbO, $C_5O_3 + \frac{1}{2}$ HO. Nach der letzteren Annahme wären die Formeln zu verdoppeln, und in der Säure noch 1 H enthalten. Was die nach der letzteren Annahme vorauszusetzende Bildung einer wasserstoffhaltigen Säure aus einer wasserstofffreien betrifft, hält es Erdmann für möglich, dafs unter Mitwirkung des Wassers dieses geschehe. Melliths. Salze schwerer Metalle, und namentlich melliths. Kupferoxyd, geben bei dem Er-

Pyromellithsäure. hitzen einen aromatisch riechenden Dampf, bei dem Destilliren eine sehr geringe Menge eines ölartigen und eines festen Körpers, welcher letztere bestimmt wasserstoffhaltig ist. Der ölartige Körper geht bei dem Destilliren mit Wasser zuerst über; aus der rückständigen Flüssigkeit scheidet sich der feste in krystallinischen Flocken ab, und ergab eine durch $C_{28}H_7O_6$ ausdrückbare Zusammensetzung. Für eine erschöpfende Untersuchung dieser flüchtigen Producte bilden sie sich nicht in hinreichender Menge.

Asparaginsäure. Die nach Liebig's Untersuchungen zweibasische Asparaginsäure $C_8H_7NO_8$ war von Piria (1) als die Aminsäure der zweibasischen Aepfelsäure betrachtet worden. Nach Laurent's und Gerhardt's Ansichten müfste eine solche Aminsäure einbasisch sein, und Laurent hatte in der That die Asparaginsäure schon früher (2) als einbasisch (HO, $C_8H_6NO_7$) betrachtet. Derselbe ist jetzt nochmals (3) auf diesen Gegenstand zurückgekommen, und giebt zur Unterstützung seiner Ansicht an, die Lösung von 1 Aeq. Asparaginsäure in mehr als 2 Aeq. Kali gebe auf Zusatz von Alkohol ein zähes Salz, welches nach dem Auswaschen mit Alkohol die Zusammensetzung KO, $C_8H_6NO_7$ besitze. Er glaubt, das von Liebig untersuchte Silbersalz 2 AgO, $C_8H_5NO_6$ (welche Zusammensetzung auch Wolff (4) dafür gefunden hatte) sei nicht reines asparagins. Silberoxyd gewesen, und bezieht sich auf eine Mittheilung von Pasteur, wonach die Asparaginsäure wirklich einbasisch sei und Salze RO, $C_8H_6NO_7$ bilde, die sich aber theilweise (so das Silbersalz und das Bleisalz) mit einem weiteren Aequivalent Basis zu basischem Salz verbinden können. Pasteur's später veröffentlichte ausführlichere Angaben stimmen aber hiermit nicht ganz überein.

Pasteur (5) untersuchte die Asparaginsäure, welche nach Dessaignes' Entdeckung (6) aus saurem fumars.,

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 818. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 817. — (3) Laur. u. Gerh. C. R. 1851, 177; J. pr. Chem. LV, 61. — (4) Jahresber. f. 1850, 416. — (5) In der S. 177 angef. Abhandl. — (6) Jahresber. f. 1850, 375 f. 414 f.

Asparaginsäure.

maleïns. oder äpfels. Ammoniak sich darstellen läfst, weil die gewöhnliche Asparaginsäure die Polarisationsebene des Lichtes dreht, die Maleïnsäure und die Fumarsäure aber nicht, und die künstliche Darstellung einer optisch wirksamen Substanz aus einer optisch unwirksamen bis jetzt noch nicht vorgekommen ist. Er fand die nach Dessaignes' Methode bereitete Asparaginsäure optisch unwirksam, und in dieser Beziehung verschieden von der optisch wirksamen (aus Asparagin dargestellten) Asparaginsäure. Zu dem in dem physikalischen Theile dieses Berichts (S. 177 ff.) hierüber Angegebenen fügen wir hier aus Pasteur's Untersuchung noch Folgendes.

Die aus dem Asparagin durch Einwirkung von Alkalien oder starken Säuren sich bildende wirksame Asparaginsäure $C_8H_7NO_8$ löst sich in 364 Theilen Wasser von 11° (bei dem Abkühlen heifs bereiteter Lösungen tritt leicht Uebersättigung ein), ihr spec. Gew. ist 1,6613; sie krystallisirt in undeutlichen Formen des rhombischen Systems. Die nach Dessaignes' Verfahren (durch Erhitzen von saurem äpfels., maleïns. oder fumars. Ammoniak auf 160 bis 200°, Behandeln der Masse mit heifsem Wasser und anhaltendes Sieden des Rückstandes mit Salzsäure) gebildete unwirksame Asparaginsäure löst sich in 208 Wasser von 13°,5 (auch sie giebt leicht übersättigte Lösungen), ihr spec. Gew. ist 1,6632, ihre Zusammensetzung gleichfalls $C_8H_7NO_8$; sie bildet kleine monoklinometrische Krystalle ($\infty P : \infty P = 128°28'$ im klinodiagonalen Hauptschnitt, $0P : \infty P = 91°30'$, $(P\infty) : 0P = 131°25'$). — Bei dem Lösen der wirksamen oder der unwirksamen Asparaginsäure in Salzsäure und langsamem Verdunsten bilden sich Verbindungen derselben mit Salzsäure, die sehr leicht löslich sind. Die mit wirksamer Säure dargestellte Verbindung löst sich in reinem Wasser unter Ausscheidung von Asparaginsäure, die Lösung dreht die Polarisationsebene; sie bildet zerfliefsliche Krystalle des rhombischen Systems, Prismen von etwa 90°, an welchen zwei gegenüberstehende

Asparaginsäure.

Kanten stark abgestumpft sind, und die an den Enden durch (unter etwa 115° zusammenstofsende) Flächen eines rhombischen Sphenoïds (Tetraëders) begrenzt sind. Die mit unwirksamer Säure dargestellte Verbindung bildet Krystalle, die bei nicht zu hoher Temperatur luftbeständig sind und in das monoklinometrische System gehören; sie zeigen die Formen $\infty P . \infty P \infty . - P . 0P . + m P\infty$ ($0P : \infty P \infty = 119^{0}45'$, $\infty P \infty : \infty P = 123^{0}$); sie lösen sich in Wasser gleichfalls unter Zersetzung, doch bleibt die frei werdende unwirksame Asparaginsäure gelöst. Beide Verbindungen enthalten gleichviel Chlor, entsprechend der Formel $C_8H_7NO_8$, HCl; beide verlieren bei derselben höheren Temperatur Chlorwasserstoff und Wasser und werden zu der unten zu besprechenden Verbindung $C_8H_4NO_3$. — Aus der mit Natron neutralisirten Lösung der wirksamen Säure krystallisirt das Natronsalz in Nadeln des rhombischen Systems, $\infty P . \frac{P}{2}$ (die letzteren Flächen stofsen unter etwa 106° zusammen; die Flächen ∞P sind stark gestreift); 100 Wasser lösen bei 12°,2 89,2 des Salzes, die Lösung dreht die Polarisationsebene. Das mit unwirksamer Asparaginsäure bereitete Natronsalz bildet monoklinometrische Krystalle, $\infty P . \infty P \infty . 0P . + P$ ($0P : \infty P \infty = 144^{0}46'$, $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 51^{0}38'$, $+ P : + P = 112^{0}53'$; häufige Zwillingsbildung, mit der Zusammensetzungsfläche $\infty P \infty$). 100 Wasser lösen davon bei 12°,5 83,8 Theile. — Die mit Ammoniak versetzte wirksame Asparaginsäure giebt mit salpeters. Silberoxyd einen Niederschlag, und aus der Flüssigkeit krystallisiren später noch kugelförmige Massen aus; das Silbersalz ergab in beiderlei Form, wenn bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung 2 AgO, $C_8H_5NO_6$; für das lufttrockene krystallisirte Silbersalz fand Pasteur 2 AgO, $C_8H_6NO_7$. Das mit unwirksamer Asparaginsäure bereitete Silbersalz ergab (wie getrocknet?) gleichfalls die Zusammensetzung 2 AgO, $C_8H_5NO_6$. — Das Natronsalz der unwirksamen Asparaginsäure giebt mit einer ammonia-

kalischen Lösung von essigs. Bleioxyd einen käsigen Niederschlag; aus der filtrirten und mit viel Wasser versetzten Flüssigkeit setzen sich nach einigen Tagen harte krystallinische Warzen ab, die bei 100° getrocknet einen der Formel 2 PbO, $C_8H_6NO_7$ entsprechenden Bleioxydgehalt ergaben. Das Natronsalz der wirksamen Asparaginsäure zeigt mit ammoniakalischem essigs. Bleioxyd ähnliche Erscheinungen; es entsteht auch hier ein weicher Niederschlag und in der Ruhe bilden sich Krystalle, die aber aus einem basischen essigs. Bleioxyd bestehen, welches 65 pC. Bleioxyd enthält und von Pasteur zuerst für asparagins. Bleioxyd gehalten wurde. — Pasteur glaubt übrigens, dafs, wenn auch die Asparaginsäure als zweibasische Säure zu betrachten sei, dies Laurent's Ansichten nicht entgegentrete, da die Asparaginsäure keineswegs die wahre Aminsäure der Aepfelsäure sei.

Asparaginsäure.

Aepfelsäure.

Nach Piria's Entdeckung (1) werden das Asparagin und die Asparaginsäure unter der Einwirkung von Salpetersäure, welche salpetrige Säure enthält, zu Aepfelsäure. Pasteur fand, dafs die optisch wirksame Asparaginsäure hierbei optisch wirksame (gewöhnliche) Aepfelsäure, die optisch unwirksame Asparaginsäure hingegen eine besondere, optisch unwirksame Aepfelsäure giebt.

Die optisch unwirksame Aepfelsäure ist in Wasser sehr löslich; eine syrupdicke Lösung wird allmälig, wie dies bei der gewöhnlichen (wirksamen) Aepfelsäure der Fall ist, zu einer krystallinischen Masse; die unwirksame Aepfelsäure krystallisirt indefs leichter, ist weniger löslich und nicht zerfliefslich. Ueber Schwefelsäure getrocknet ergab die letztere die Zusammensetzung der gewöhnlichen Aepfelsäure, $C_8H_6O_{10}$. Die gewöhnliche Aepfelsäure beginnt bei 100° zu schmelzen und bei 140° sich zu zersetzen; die unwirksame Aepfelsäure beginnt bei 133° zu schmelzen und bei 150° sich zu zersetzen. — Das saure Ammoniak-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 818.

Aepfelsäure. salz der gewöhnlichen (wirksamen) Aepfelsäure krystallisirt in rhombischen Krystallen $\infty P . \infty \breve{P} \infty . \breve{P} . \frac{1}{2} \breve{P} \infty$ ($\infty P : \infty P = 71^{\circ}36'$, $\frac{1}{2} \breve{P} \infty : \frac{1}{2} \breve{P} \infty$ im brachydiagonalen Hauptschnitt $= 137^{\circ}35'$, $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty$ daselbst $= 104^{\circ}36'$), an welchen manchmal Flächen von $\frac{P}{2}$ auftreten; das spec. Gew. ist = 1,55; 100 Wasser lösen bei 15°,7 32,15 des Salzes, die Lösung dreht die Polarisationsebene. Auf 160 bis 200° erhitzt wird dieses Salz zu einer wenig löslichen Masse von der Zusammensetzung $C_8H_4NO_5$ (die Zersetzung ist ausgedrückt durch die Gleichung $NH_4O, HO, C_8H_4O_8 - 5 HO = C_8H_4NO_5$; doch entwickelt sich gewöhnlich auch etwas Ammoniak und es bilden sich zugleich auch Fumarsäure, Maleïnsäure und wirksame und unwirksame Aepfelsäure, die in dem löslichen Theile des Zersetzungsproducts enthalten sind; wird das saure Ammoniaksalz erst mit Ammoniak befeuchtet und dann erst auf 200° erhitzt, so geht es vollständig in $C_8H_4NO_5$ über). Das saure Ammoniaksalz der unwirksamen Aepfelsäure bildet zweierlei Krystalle; bei dem Abdampfen der Lösung bilden sich zuerst Krystalle von der eben beschriebenen Form des Salzes der wirksamen Säure, nur dafs sich an ihnen niemals hemiëdrische Flächen zeigen, und in der Mutterlauge bilden sich dann grofse, harte, durchsichtige Krystalle von der Zusammensetzung $NH_4O, HO, C_8H_4O_8 + 2 HO$ (die also 2 HO mehr enthalten als das gewöhnliche saure äpfels. Ammoniak) und monoklinometrischer Form : $\infty P . (\infty P n) . (P \infty)$ ($\infty P : \infty P = 124^{\circ}39'$ im klinodiagonalen Hauptschnitt, $(\infty P n) : \infty P = 149^{\circ}33'$; $(P \infty) : (P \infty)$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 127^{\circ}20'$, $(P \infty) : \infty P = 85^{\circ}22'$ und $119^{\circ}22'$; Winkel der geneigten Axen $= 110^{\circ}56'$). Die Wärme wirkt auf das Salz der unwirksamen Aepfelsäure wie auf das der wirksamen ein. — Das neutrale Kalksalz der unwirksamen Aepfelsäure verhält sich nach Bildung, Zusammensetzung und äufseren Eigenschaften wie das der gewöhnlichen (wirksamen) Aepfelsäure. — Das saure Kalksalz der gewöhnlichen (wirksamen) Aepfelsäure krystallisirt

Aepfelsäure.

in rhombischen Formen, $\infty P . \infty \bar{P} n . \infty \breve{P} \infty . \breve{P} \infty . m \breve{P} \infty$ ($\infty P : \infty P = 93^\circ 26'$, $\infty P : \infty \bar{P} n = 162^\circ 14'$, $\infty \breve{P} \infty : \infty P = 133^\circ 17'$, $\infty \breve{P} \infty : \breve{P} \infty = 136^\circ 33'$, $\breve{P} \infty : m \breve{P} \infty = 163^\circ 30'$), mit manchmal auftretenden Flächen eines Sphenoïds, welches sich von einer secundären Pyramide ableitet. Das saure Kalksalz der unwirksamen Säure krystallisirt in derselben Form, aber ohne die hemiëdrischen Flächen; beide Salze sind leicht spaltbar parallel $\infty \breve{P} \infty$. — Das Bleioxydsalz der unwirksamen Säure verhält sich sehr ähnlich wie das der wirksamen; frisch niedergeschlagen ist es amorph und wird gleichfalls (doch wie es scheint langsamer) nach einiger Zeit krystallinisch; in siedendem Wasser schmilzt es und löst sich theilweise, es scheidet sich dann nach dem Abkühlen der Lösung amorph ab und wird erst später langsam krystallinisch (das Bleioxydsalz der wirksamen Säure scheidet sich hingegen sogleich krystallinisch ab); im krystallisirten Zustand hat es dieselbe Zusammensetzung wie das Bleioxydsalz der wirksamen Säure, $2 PbO, C_8H_4O_8 + 6 HO$. Aus einer mit Ammoniak versetzten Lösung von wirksamer oder unwirksamer Aepfelsäure fällt essigs. Bleioxyd ein basisches Salz $4 PbO, C_8H_4O_8$, welches nicht krystallinisch wird und in siedendem Wasser nicht schmilzt.

E. J. Kohl (1) liefs äpfels. Kalk mit faulendem Caseïn gähren; es entwickelte sich dabei nur Kohlensäure, und es bildete sich vorzugsweise milchs. Kalk, neben geringen Mengen bernsteins., essigs. und kohlens. Kalks. Winckler (2) fand viel Milchsäure in dem sauer reagirenden Rückstand von Aepfelwein, die seiner Ansicht nach durch Gährung des im Aepfelsaft enthaltenen äpfels. Kalks entstanden war. Rebling (3) beobachtete, dafs sich bei der Gährung

(1) Arch. Pharm. [2] LXV, 17; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 252; Pharm. Centr. 1851, 384. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XXII, 300; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 671. — (3) Arch. Pharm. [2] LXVII, 300; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 63; an dem letzteren Ort wird darauf aufmerksam gemacht, dafs die Valeriansäure möglicherweise auch durch die Fäulnifs des zugesetzten Käses entstanden sein könne.

Aepfelsäure. von äpfels. Kalk aufser Bernsteinsäure neben Buttersäure auch Valeriansäure bildete.

Nach Ritthausen (1) ist die in Lycopodium complanatum enthaltene Säure wahrscheinlich Aepfelsäure, an Thonerde zu saurem Salz gebunden; in Lycopodium Chamaecyparissus und L. clavatum liefs sich keine organische Säure auffinden.

Citronsäure. Rochleder und Willigk (2) fanden Citronsäure in dem Kraut und in der Wurzel von Richardsonia scabra. Sie machen hierbei darauf aufmerksam, dafs sich citrons. Bleioxyd und essigs. Bleioxyd mit einander verbinden; der Niederschlag aus wässeriger Citronsäure durch einfach-essigs. Bleioxyd enthalte nach dem Auswaschen noch Essigsäure. — Jene Pflanze enthält auch Emetin und eine Säure aus der Klasse der Gerbsäuren, in dem Kraut vielleicht auch etwas Aconitsäure.

Nach Michaelis (3) ist in den Runkelrüben nicht Aepfelsäure, wie mehrfach angegeben wurde, sondern Citronsäure enthalten.

Gottlieb (4) hat Untersuchungen mitgetheilt über das Aequivalentgewicht der Citraconsäure und der Itaconsäure (die sich bekanntlich unter den Destillationsproducten der Citronsäure vorfinden und isomer sind), eine mit diesen isomere Säure (Mesaconsäure), und die Anilide dieser Säuren.

Citraconsäure. Dafs die Citraconsäure zweibasisch sei, fand Gottlieb durch die Existenz zweier Silbersalze, eines neutralen und eines sauren, bestätigt. Durch Fällen der mit Ammoniak neutralisirten Säure mittelst salpeters. Silberoxyds wurde ein krystallinisch-flockiger Niederschlag von neutralem Salz, bei 100° getrocknet 2 AgO, $C_{10}H_4O_6$, erhalten; dasselbe

(1) J. pr. Chem. LIII, 418; Pharm. Centr. 1851, 887. — (2) Wien. Acad. Ber. VI, 546 (1851, Mai); J. pr. Chem. LVI, 72; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 287; Pharm. Centr. 1851, 945. — (3) J. pr. Chem. LIV, 184. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 265; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 858; Laur. u. Gerh. C. R. 1851, 116; J. pharm. [3] XIX, 476; Chem. Gaz. 1851, 288.

Citraconsäure.

Salz schied sich bei dem Abdampfen der überstehenden Flüssigkeit nach kurzer Zeit in etwas gröfseren Krystallnadeln aus, aber bei dem weiteren freiwilligen Verdunsten der Mutterlauge bildeten sich kurze, glänzende, in Gruppen vereinigte Krystalle von saurem Silbersalz, bei 100° getrocknet AgO, HO, $C_{10}H_4O_6$, welches reiner erhalten wurde durch Auflösen des neutralen Silbersalzes in wässeriger Citraconsäure bei schwacher Wärme und allmäliges Verdampfenlassen der Flüssigkeit. In letzterer Weise kann auch ein saures Bleioxydsalz, bei 100° getrocknet PbO, HO, $C_{10}H_4O_6$, erhalten werden. — Gottlieb fand es ferner bestätigt, dafs die Citraconsäure längere Zeit bei 100° im Schmelzen erhalten theilweise zu Itaconsäure wird, was aber nur dann sich deutlich nachweisen läfst, wenn der Versuch mit kleinen Mengen ausgeführt wird.

Von der Ansicht ausgehend, dafs nur zweibasische Säuren Imide und Anile bilden, versuchte Gottlieb die Darstellung dieser Verbindungen der Citraconsäure. — Wird Citraconsäure mit überschüssigem Ammoniak versetzt und im Wasserbad zur Trockene abgedampft, so bleibt ein Gemenge von neutralem und saurem Ammoniaksalz, welches sich besser zur Darstellung des Imids eignet als das reine saure Salz. Wird jenes Gemenge in einer Retorte allmälig erhitzt, so geht anfangs ammoniakhaltiges Wasser über; wenn sich die Temperatur 180° nähert, so bläht sich die gelblich gewordene Flüssigkeit bedeutend auf, die Wasserentwickelung hört auf und das Ganze erstarrt zu einer blasigen bernsteingelben Masse, die bei stärkerem Erhitzen unter Schwärzung und Schmelzen zersetzt wird. Diese Masse ist *Citraconimid*. Dasselbe hat einen muschligen Bruch, ist unlöslich in kaltem Wasser, wird aber von kochendem Wasser aufgenommen, wobei der Ueberschufs zu einer zähen Flüssigkeit schmilzt, während der gelöste Theil sich beim Abkühlen der Flüssigkeit in kleinen, später erstarrenden Tröpfchen ausscheidet. Auch in Weingeist ist das Citraconimid unter ähnlichen Erscheinungen etwas löslich. Es ist zähe

Citraconsäure.

und schwer zu pulvern; das Pulver ist weifs und sehr hygroscopisch, und läfst sich vom angezogenen Wasser nur durch Erhitzen auf 180° befreien, wobei es zusammenbackt ohne zu schmelzen (unter Wasser schmilzt es schon bei 100°). Das so getrocknete Pulver ergab die Zusammensetzung $C_{10}H_5NO_4 = NH_4O, HO, C_{10}H_4O_6 - 4 HO$. Bei dem Kochen mit wässerigem Ammoniak löst sich das Citraconimid bald auf, ohne sich beim Erkalten abzuscheiden. In der Flüssigkeit ist ohne Zweifel, an Ammoniak gebunden, *Citraconaminsäure* enthalten, welche indefs nicht rein für sich oder in ihren Salzen dargestellt werden konnte, da sie nicht krystallisirt und eine völlige Umwandlung des Imids in Aminsäure nicht vor sich zu gehen scheint. Das Barytsalz der Citraconaminsäure ist in Wasser löslich, wird durch Alkohol aus dieser Lösung in gelblichen Flocken gefällt, schmilzt im feuchten Zustande leicht. Auch das feuchte Bleioxyd- und Silberoxydsalz, die gleichfalls gelb sind und Pflasterconsistenz haben, schmelzen leicht, aber im trockenen Zustande noch nicht bei 100°.

Bei dem Mengen wasserfreier Citraconsäure mit Anilin tritt bedeutende Wärmeentwickelung ein; nach kurzem Erwärmen der Mischung im Wasserbad erstarrt sie zu einem krystallinischen Brei von *Citraconanil*. Dieses bildet sich auch bei dem Sättigen einer wässerigen Lösung von Citraconsäure mit Anilin und Erwärmen der Flüssigkeit zum Kochen oder Eindampfen derselben im Wasserbad, wo es sich in kleinen undeutlichen Krystallen ausscheidet; so dafs ein Anilinsalz der Citraconsäure nur in der kalten Lösung existiren zu können scheint. Auch bei dem Kochen von saurem citracons. Ammoniak mit Anilin bildet sich Citraconanil, und dieselbe Verbindung bleibt als Rückstand, wenn wasserfreie Citraconsäure mit einem grofsen Ueberschufs von Anilin erwärmt und der Destillation unterworfen wird. Das auf eine dieser Arten gewonnene Citraconanil wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser von einer anhängenden geringen Menge einer theerartigen Masse befreit; es

Citraconsäure.

scheidet sich in weifsen Nadeln aus, die bei 96° oder in siedendem Wasser schmelzen, über 100° erhitzt unter Entwickelung eines Geruchs nach Rosen sublimiren. Das Citraconanil ist in Weingeist und in Aether leicht löslich; seine Lösungen werden durch Chlorkalk nicht verändert. Es löst sich in der Kälte reichlich in Schwefelsäurehydrat unter rothbrauner Färbung, und wird aus dieser Lösung durch Wasser unverändert gefällt. Seine Zusammensetzung ist (nach dem Trocknen im leeren Raum über Schwefelsäure) $C_{22}H_9NO_4 = C_{12}H_7N, HO; HO; C_{10}H_4O_6 - 4 HO$. — Bei dem Kochen des Citraconanils mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit bildet sich *Citraconanilsäure*; die Darstellung derselben ist stets mit Verlust verbunden, da die Säure bei dem Kochen ihrer Salze leicht zu Citraconsäure und Anilin zerfällt und andererseits bei dem Kochen des Anils mit wässerigem Ammoniak die Aufnahme von Wasser nur allmälig geschieht. Am besten läfst man die Flüssigkeit nur etwa eine Viertelstunde lang sieden, dann erkalten; auf Zusatz von überschüssiger Essigsäure fällt die Citraconanilsäure als ein schwerer weifser krystallinischer Niederschlag heraus, der mit kaltem Wasser gewaschen und zwischen Fliefspapier ausgeprefst wird; von beigemengtem unzersetztem Citraconanil wird die Citraconanilsäure durch Auflösen in einer warmen Mischung von etwa gleichen Theilen 80 procentigem Weingeist und Aether befreit, aus welcher Lösung sie beim Erkalten und Verdampfen zuerst rein, und später erst mit Citraconanil gemengt krystallisirt. So gereinigt, bildet die Citraconanilsäure kleine schwere glänzende Krystalle, deren Lösung sauer reagirt; die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Säure ist $C_{22}H_{11}NO_6$, beim Erhitzen bis zum Schmelzen wird sie unter Verlust von 2 HO zu Citraconanil. Bei dem Uebergiefsen der Säure mit wenig Wasser wird kaum etwas davon gelöst; in dem zum Kochen erhitzten Gemenge verschwindet die Säure gänzlich, die dabei eintretende Zersetzung liefs sich wegen unzureichenden Materials nicht genauer untersuchen. Eine

Citraconsäure.

mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure giebt mit salpeters. Silberoxyd einen weifsen Niederschlag, der sich, besonders beim Kochen mit Wasser, schwärzt; die entstandene schön roth gefärbte Lösung giebt bei dem Erkalten Krystalle von citracons. Silberoxyd. Bei dem Erwärmen der Säure mit Wasser unter Zusatz von kohlens. Baryt bildet sich citracons. Baryt.

Citraconjodanil, bei 100° getrocknet $C_{22}H_8JNO_4$, entsteht leicht bei dem Kochen von Jodanilin mit Wasser und überschüssiger Citraconsäure, unter denselben Umständen wie sie für das Citraconanil (S. 396) angegeben wurden; es wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt, und scheidet sich dabei in feinen, dem Citraconanil ähnlichen, schwach-gelblichen Nadeln aus. Es ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist; beim Erhitzen scheint es theilweise unverändert zu sublimiren, theilweise wird es unter Entwickelung von Joddämpfen zersetzt. – Aethylanilin gab bei dem Kochen mit Citraconsäure keine Anilverbindung, auch nicht beim Erhitzen des Eindampfrückstandes. Auch Itaconäthylanilsäure liefs sich nicht erhalten. – Die Bildung des Citraconjodanils spricht für Hofmann's (1) Ansicht, dafs das Jodanilin wie das Anilin eine Amidbase ist (Ammoniak, worin 2 Aeq. Wasserstoff durch andere Substanzen nicht vertreten sind); das Aethylanilin hingegen als Imidbase (Ammoniak, worin nur 1 Aeq. Wasserstoff unvertreten ist) kann keine Anilverbindung geben.

Itaconsäure.

Die Itaconsäure ergab kein saures Silbersalz; das neutrale itacons. Silberoxyd löst sich nur sehr wenig bei dem Kochen mit wässeriger Itaconsäure, und aus der Flüssigkeit krystallisirt dann ein Gemenge von viel Itaconsäurehydrat und wenig neutralem Silbersalz. Auf die bei dem Citraconimid (S. 395) angegebene Weise liefs sich kein Imid der Itaconsäure darstellen.

(1) Jahresber. f. 1849, 396.

Itaconsäure.

Wird Itaconsäurehydrat mit einem Ueberschufs von Anilin in einer Retorte etwas über 182° erhitzt, so destilliren Wasser und das überschüssige Anilin über und in der Retorte bleibt eine bräunlich gefärbte Flüssigkeit, die beim Erkalten rasch krystallinisch erstarrt und hauptsächlich aus *Itaconanilid* besteht. Durch Umkrystallisiren aus siedendem 80 procentigem Weingeist wird dasselbe rein erhalten. So gereinigt bildet es eine lockere, schwach glänzende Masse, die in Aether leicht, in kaltem Wasser fast gar nicht, in heifsem Wasser wenig löslich ist, bei 185° schmilzt und dann krystallinisch erstarrt. Es ist in kleinen Mengen unverändert sublimirbar. Durch verdünnte wässerige Alkalien und verdünnte Säuren wird es nicht verändert (1); zu Schwefelsäure verhält es sich wie das Citraconanil (S. 397). Seine Zusammensetzung ist (nach dem Trocknen bei 100°) $C_{17}H_{8}NO_{2} = C_{12}H_{7}N, HO, C_{5}H_{2}O_{3} - 2 HO$. — *Itaconanilsäure* kann nicht durch directe Behandlung des Itaconanilids mit Itaconsäure dargestellt werden; bei dem Zusammenschmelzen bleiben beide Körper unverbunden. Doch läfst sich die Itaconanilsäure leicht so darstellen, dafs man einen Ueberschufs von Itaconsäure mit Anilin versetzt, die Lösung des sauren itacons. Salzes zur Trockne eindampft und den Rückstand etwas über 100° erhitzt; alles angewendete Anilin wird hierbei zu Itaconanilsäure, welche sich durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser von anhängender Itaconsäure befreien läfst. So dargestellt bildet sie farblose breite glänzende Nadeln; aus Weingeist krystallisirt bildet sie Anhäufungen tafelförmiger Krystalle. Aus den wässerigen Lösungen ihrer Salze wird sie auf Zusatz einer Säure als krystallinischer weifser Niederschlag gefällt. Sie wird durch Chlorkalk nicht gefärbt. Sie schmilzt bei 189° unter

(1) Nach einer späteren Mittheilung Gottlieb's (Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 242) bildet sich bei Einwirkung einer Mischung von Schwefel- und Salpetersäurehydrat auf Itaconanilid eine Verbindung $C_{34}H_{11}(NO_{4})_{3}N_{2}O_{4}$; Näheres über dieselbe ist noch nicht bekannt geworden.

Itaconsäure. theilweiser Zersetzung. Die bei 100° getrocknete Itaconanilsäure ergab die Zusammensetzung $C_{22}H_{11}NO_{6} = C_{12}H_{7}N$, HO, $C_{5}H_{2}O_{3}$ + HO, $C_{5}H_{2}O_{3} - 2HO$. Das Hydrat wie die Salze dieser Säure sind beständiger, als dies bei der Citraconanilsäure der Fall ist. Das itaconanils. Silberoxyd, bei 100° getrocknet AgO, $C_{22}H_{10}NO_{5}$, bildet einen krystallinischen weifsen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser unter geringer Reduction ziemlich reichlich löst und beim Erkalten der Lösung in breiten glänzenden Nadeln krystallisirt; bei öfterem Wiederholen dieser Operation mengen sich den Krystallen porcellanartige Körner eines nicht näher untersuchten Salzes bei. Bei dem Kochen der Itaconanilsäure mit Wasser und kohlens. Baryt bildet sich, ohne Zersetzung jener Säure, itaconanils. Baryt als farblose gummiartige, in Wasser leicht lösliche Masse, bei 170° getrocknet BaO, $C_{22}H_{10}NO_{5}$. Auch das Natronsalz ist leicht löslich; die eingedampfte Lösung giebt eine syrupdicke Flüssigkeit, die sich mit der Zeit mit einer schwach krystallinischen Kruste überzieht. Eine Lösung dieses Salzes giebt mit schwefels. Kupferoxyd einen blafsblauen krystallinischen Niederschlag, der bei höherer Temperatur Wasser verliert, bei 160° lebhaft blaugrün wird und dann die Zusammensetzung CuO, $C_{22}H_{10}NO_{5}$ hat. Das Bleioxydsalz ist ein weifser käsiger Niederschlag, der nach längerem Verweilen in der Flüssigkeit zu schönen Krystalldrusen wird. Bei dem Verdampfen wässeriger Itaconanilsäure mit Ammoniak bleibt ein schwer löslicher Rückstand von saurem Ammoniaksalz, das aus heifsem Wasser in kleinen Krystallgruppen erhalten werden kann. — Bei dem Erwärmen der Itaconanilsäure auf 190° schmilzt sie ohne merkliche Veränderung; bei dem Erhitzen auf 260° verwandelt sie sich grofsentheils unter Wasserausscheidung in überdestillirende Citraconsäure und Citraconanil, und in zurückbleibende Itaconsäure und Itaconanilid.

Da Gottlieb das Itaconanil nicht erhalten konnte, betrachtet er dies als einen Beweis dafür, dafs die Itacon-

säure eine einbasische Säure sei; und da er die Existenz der Itaconanilsäure nachgewiesen hat, glaubt er, Laurent und Gerhardt's Ansicht, nur mehrbasische Säuren geben Anilsäuren, bestätige sich nicht (1).

Itaconsäure.

Mesaconsäure.

Die Citraconsäure wird durch Salpetersäure je nach der Concentration der letzteren in verschiedener Weise verändert. Wird Salpetersäure von 1,47 spec. Gew. mit einer gesättigten Lösung von Citraconsäure gelinde erwärmt, so tritt eine sehr heftige Einwirkung ein, unter Bildung mannichfaltiger Producte, welche Gottlieb später genauer beschreiben wird. (Vgl. Baup's Angaben S. 406.) Mengt man hingegen eine verdünnte Lösung von Citraconsäurehydrat mit etwa dem sechsten Theile Scheidewasser und läfst kochen, so tritt eine ruhige Zersetzung unter langsamer Gasentwicklung ein; läfst man nach $\frac{1}{4}$- bis $\frac{1}{2}$stündigem Kochen die Flüssigkeit erkalten, so scheiden sich porcellanartige Krystallmassen einer neuen Säure, *Mesaconsäure*, aus. Bei dem Verdampfen der Mutterlauge erhält man noch etwas Mesaconsäure, zuletzt Oxalsäure; aufserdem bildet sich bei jener Einwirkung eine gelbe Nitroverbindung, welche der Mesaconsäure hartnäckig anhängt und sie gelb färbt, durch wiederholtes Umkrystallisiren derselben aus Wasser oder durch Kochen mit Thierkohle indefs entfernt werden kann. — Die Itaconsäure giebt bei Behandlung mit verdünnter Salpetersäure keine Mesaconsäure. — Die reine Mesaconsäure bildet feine schwach glänzende Krystallnadeln, schmeckt herb und sauer, löst sich schwer in kaltem, reichlich in heifsem Wasser, ist auch in Weingeist löslich, schmilzt bei 208° zu klarer Flüssigkeit und läfst sich wenige Grade darüber unverändert zu Krystallen sublimiren. Die geschmolzene Säure erstarrt beim Erkalten

(1) Gerhardt (Laur. u. Gerh. C. R. 1851, 120) widerspricht der Ansicht, dafs genügende Gründe vorliegen, die Itaconsäure für einbasisch zu halten. Auch Wurtz (J. pharm. [3] XIX, 479) ist der Ansicht, die Itaconsäure sei zweibasisch und die von Gottlieb dafür angenommene Formel zu verdoppeln.

Mesaconsäure.

krystallinisch. Der Dampf der Säure ist stechend und reizt zum Husten. Die Lösungen derselben röthen stark Lackmus und zersetzen die kohlens. Salze. Die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Säure entsprach der Formel $C_5H_3O_4$ oder $C_{10}H_6O_8$; das durch Fällen der wässerigen mit Ammoniak gesättigten Säure mittelst salpeters. Silberoxydes bereitete neutrale Silbersalz (ein schwerer krystallinischer weifser Niederschlag, welcher durch Licht oder Erwärmen auf 100° nicht verändert wird) ergab bei 100° getrocknet die Zusammensetzung AgO, $C_5H_2O_3$ oder 2 AgO, $C_{10}H_4O_6$. Die Mesaconsäure ist also isomer mit der Citraconsäure und der Itaconsäure.

Mesaconanil vermochte Gottlieb nicht zu erhalten; doch hält er die Darstellung desselben für möglich. Beim Kochen einer concentrirten wässerigen Lösung von Mesaconsäure mit Anilin bleibt dieses unzersetzt. Wird das bei dem Verdampfen sich ausscheidende Anilinsalz getrocknet und auf 240° erhitzt, so schmilzt es und ein Gemenge von Anilin, Citraconanil und Wasser destillirt über; zuletzt bleibt ein unbeträchtlicher zäher brauner Rückstand.

Auf Gottlieb's Veranlassung hat Pebal (1) mehrere Salze der Mesaconsäure untersucht, welche er als eine zweibasische Säure erkannte. — Für die bei 100° getrocknete Säure fand er die Formel $C_{10}H_6O_8$ bestätigt; dieselbe Zusammensetzung besitzt die sublimirte Säure. 100 Theile Wasser lösen bei 18° 2,7, kochend 117,9 Th. Mesaconsäure; 100 Th. 90procentigen Weingeists bei 17° 30,6, kochend 95,7 Th. Mesaconsäure. — *Barytsalze:* Das neutrale Salz erhält man durch Sättigen einer siedenden Lösung von Mesaconsäure mit kohlens. Baryt; aus der concentrirten Lösung setzen sich bei freiwilligem Verdunsten derselben monoklinometrische Krystalle ab ($\infty P . \infty P\infty . + P\infty . - P\infty$; $\infty P : \infty P$ im orthodiagonalen Hauptschnitt = 68°30′, $- P\infty : \infty P\infty$ = 144°26′, $+ P\infty : \infty P\infty$ = 141°50′;

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 129.

Mesaconsäure.

vollkommene Spaltbarkeit nach [$\infty P \infty$]), welche die Zusammensetzung 2 BaO, $C_{10}H_4O_6$ + 8 HO besitzen; das Wasser entweicht bei 130° vollständig. Das saure Salz wurde manchmal (nicht immer) so erhalten, dafs von einer Lösung von Mesaconsäure die eine Hälfte mit kohlens. Baryt neutralisirt und dann die andere Hälfte zugefügt wurde; nach dem Concentriren der Flüssigkeit bildeten sich manchmal krystallinische Warzen oder perlmutterglänzende sechsseitige Tafeln von der Zusammensetzung 2 (BaO, HO, $C_{10}H_4C_6$) + 3 HO (das Krystallwasser geht bei 140° vollständig weg), welche indefs schon durch kalten Weingeist zu Säure und neutralem Salze zersetzt werden. — *Silbersalze :* Bei dem Fällen einer kalten, mit Ammoniak genau neutralisirten Lösung von Mesaconsäure oder einer verdünnten Lösung von neutralem mesacons. Baryt mit salpeters. Silberoxyd entsteht ein käsiger Niederschlag von neutralem Silbersalz, das sich bald körnig absetzt und die Zusammensetzung 2 AgO, $C_{10}H_4O_6$ besitzt; als neutrales mesacons. Natron mit salpeters. Silberoxyd gefällt und das Filtrat mit Weingeist versetzt wurde, entstand ein voluminöser durchscheinender Niederschlag, über Schwefelsäure getrocknet 2 AgO, $C_{10}H_4O_6$ + 2 HO. Durch Auflösen des neutralen Salzes in einer siedenden Lösung von Mesaconsäure (von welcher ein Ueberschufs zu vermeiden ist) und Krystallisirenlassen erhält man Nadeln des sauren Salzes, AgO,HO, $C_{10}H_4O_6$, welches sich in heifsem Wasser ziemlich leicht löst und am Lichte nicht färbt. — *Bleioxydsalze :* Lösungen von neutralem mesacons. Ammoniak oder Baryt geben bei gewöhnlicher Temperatur mit Bleioxydsalzen einen krystallinischen weifsen Niederschlag, bei der Siedehitze eine harzartige zähe Masse, die beim Erkalten fest und spröde wird; aus der überstehenden Flüssigkeit krystallisirt neutrales Salz in kurzen Nadeln. Das bei 130° getrocknete Salz ist 2 PbO, $C_{10}H_4O_6$, das kalt gefällte enthält lufttrocken noch 3, das mit heifsem Wasser ausgewaschene 2 Aeq. Wasser. Das saure Salz, entsprechend

Mesaconsäure.

wie das saure Silbersalz dargestellt, krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln PbO, HO, $C_{10}H_4O_6$. — Bei dem Kochen einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung von Mesaconsäure entweicht Ammoniak, und aus der concentrirten Lösung krystallisirt saures *Ammoniaksalz*, lufttrocken NH_4O, HO, $C_{10}H_4O_6$, welches in Wasser leicht löslich ist. — Das neutrale *Kalisalz* bildet feine Nadeln, ist leicht löslich in Wasser, etwas schwieriger in Weingeist; das *Natronsalz* krystallisirt in kurzen vierseitigen Prismen, und ist gleichfalls leicht löslich in Wasser. Die Bereitung eines Doppelsalzes von Baryt und Kali gelang nicht. — Die *Aethylverbindung* wurde dargestellt durch Destillation von Mesaconsäure, Schwefelsäure und Weingeist; der gereinigte Aether, 2 C_4H_5O, $C_{10}H_4O_6$, ist eine neutrale, farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von angenehmem obstähnlichem Geruch und bitterem Geschmack, 1,043 spec. Gew. bei 20° und dem constanten Siedepunkt 220° bei 737^{mm} Barometerstand; er löst sich wenig in kaltem, etwas mehr in heifsem Wasser, in jedem Verhältnifs in Weingeist und in Aether. Bei Kochen mit Barytwasser bildet er mesacons. Baryt. Die Darstellung einer sauren Verbindung von Mesaconsäure und Aethyloxyd gelang nicht. — Endlich giebt Pebal noch eine Uebersicht der Eigenschaften, welche die Hydrate und die Salze der Mesaconsäure und der Citraconsäure besitzen, um die Unterschiede zwischen beiden Säuren hervortreten zu lassen.

Auch Baup (1) hat Mittheilungen über die Mesaconsäure gemacht, welche er als *Citracartsäure* bezeichnet und als einbasische Säure (im hypothetisch-wasserfreien Zustand $C_5H_2O_3$) betrachtet; seine Versuche wurden schon früher angestellt, aber erst später, als die Abhandlungen von Gottlieb und von Pebal, veröffentlicht. Die durch Einwirkung von Salpetersäure, welche mit ihrem vierfachen Ge-

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXIII, 192; Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 96 J. pr. Chem. LV, 34; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 49.

Mesaconsäure.

wicht Wasser verdünnt war, auf Citraconsäure erhaltene Mesaconsäure löst sich nach Baup in 38 Theilen Wasser von 14°, in 29 Wasser von 22°, in 2,6 Theilen 88procentigen Weingeists von 22°, auch in Aether. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt sie in durchsichtigen gedrückten Prismen. Sie kann schon vor dem Schmelzen sublimiren; auf dem Platinlöffel erhitzt und angezündet verbrennt sie mit blauer Flamme und ohne Kohle zu hinterlassen. Ihre Lösung wird durch basisch-essigs. Bleioxyd und durch salpeters. Quecksilberoxydul weifs gefällt, durch Eisenchlorid in rothen Flocken, durch einfach-essigs. Bleioxyd krystallinisch; die Lösung ihrer Salze wird durch salpeters. Silberoxyd, schwefels. Kupferoxyd und Quecksilberchlorid gefällt. — *Kalisalze* : Das neutrale Salz ist sehr zerfliefslich; das zweifach-saure Salz krystallisirt in kleinen glimmerähnlichen Blättchen, welche in wenigen Theilen Wasser und nur wenig in Weingeist löslich sind. — *Natronsalze* : Das neutrale Salz konnte nicht krystallisirt erhalten werden; das zweifach-saure Salz bildet kleine, an der Luft sich nicht verändernde rhombische Prismen. — *Ammoniaksalze* : Das einfach-saure Salz krystallisirt nicht. Das zweifach-saure Salz bildet sehr kleine, dreiflächig zugespitzte Prismen NH_4O, $C_5H_2O_3 + HO$, $C_5H_2O_3$, welche in 8 Theilen Wasser von 15° löslich sind. — *Barytsalze* : Das neutrale Salz bildet durchsichtige vierseitige Prismen oder vierseitige Tafeln, BaO, $C_5H_2O_3 + 4\ HO$; die Krystalle verwittern nur in sehr trockner Luft oder in der Wärme, und nehmen an der Luft das verlorne Krystallwasser wieder auf. Das zweifach-saure Salz bildet kleine, an der Luft sich nicht verändernde Krystalle BaO, $C_5H_2O_3 + HO$, $C_5H_2O_3 + HO$. — Das *Kalksalz* bildet sehr kleine nadelförmige Krystalle CaO, $C_5H_2O_3 + HO$, ist in 16,5 Theilen Wasser von 20°, nicht in Weingeist löslich, verliert erst bei etwas erhöhter Temperatur sein Krystallwasser und nimmt es an der Luft wieder auf. — *Bleioxydsalze* : Eine Lösung eines neutralen mesacons. Salzes giebt mit essigs.

Mesaconsäure.

Bleioxyd einen molkigen Niederschlag, welcher allmälig zu kleinen Krystallen wird; bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen scheidet sich das neutrale Salz langsam in kleinen durchsichtigen Prismen ab; das getrocknete Salz ist PbO, $C_5H_2O_3$, die Krystalle ergaben 7,9 bis 8,2 pC. Wasser. Das zweifach-saure Salz scheidet sich nach Zusatz von essigs. Bleioxyd zu Mesaconsäure in kleinen zugespitzten prismatischen Krystallen ab, PbO, $C_5H_2O_3$ + HO, $C_5H_2O_3$. Ein neutrales mesacons. Salz giebt mit dreibasisch-essigs. Bleioxyd einen flockigen oder pulverigen Niederschlag, welcher 2 PbO auf 1 $C_5H_2O_3$ zu enthalten scheint. — *Kupferoxydsalze*: Nach Mischung von essigs. Kupferoxyd und Mesaconsäure scheiden sich sehr kleine, intensiv himmelblaue, körnige Krystalle ab, CuO, $C_5H_2O_3$ + 2 HO. Bei der Zersetzung eines neutralen mesacons. Salzes mittelst essigs. oder schwefels. Kupferoxyd erhält man zugleich mit diesem neutralen Salz ein blafs spangrünes, an der Luft leicht verwitterndes basisches Salz.

Bei Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Citraconsäure bildet sich unter andern eine ölartige Substanz, die bei dem Erkalten zu einer gelblichen krystallinischen Masse wird. Wird diese mit Wasser gekocht, so verbreitet sich ein Geruch nach Münze, und die Flüssigkeit schmeckt süfs. Nach wiederholtem Auskochen mit Wasser wurde die krystallinische Masse mit heifsem 88procentigem Weingeist behandelt, welcher bei dem Erkalten zwei weifse krystallinische Substanzen von verschiedener Löslichkeit ergab. Beide sind Nitroverbindungen, weifs oder farblos, ohne Geruch oder Geschmack. — Die leichter lösliche Substanz krystallisirt aus Weingeist in weifsen gestreiften seideglänzenden Prismen, aus Aether in kleinen durchsichtigen sehr glänzenden Krystallen; sie löst sich leicht in heifsem 88procentigem Weingeist, in 170 Theilen desselben von 10°, in 10000 Theilen Wasser von 10°. In siedendem Wasser schmilzt sie zu durchsichtigen Kügelchen, welche nach dem Erkalten manchmal weich und durchsich-

tig bleiben, aber durch Berührung sogleich hart und undurchsichtig werden. Nach dem Schmelzen erstarrt diese Substanz zu einer blättrig-krystallinischen Masse, aber nicht mehr, wenn sie zu lange erhitzt wurde; bei stärkerer Hitze verflüchtigt sie sich vollständig unter Verbreitung eines dem des Amyrins ähnlichen Geruchs. In einer Röhre erhitzt giebt sie salpetrige Dämpfe; angezündet verbrennt sie mit Flamme. Sie löst sich in warmer concentrirter Schwefelsäure, und krystallisirt bei dem Erkalten gröfstentheils wieder aus. — Die schwerer lösliche Substanz krystallisirt aus Alkohol in kleinen glänzenden durchsichtigen vierseitigen Nadeln, auch aus Aether in Nadeln; sie löst sich bei 10° in 2200 Theilen 88procentigen Weingeists, in 1500 Theilen 97procentigen Weingeists, in 24000 Theilen Wasser. Sie schmilzt nicht in siedendem Wasser, löst sich aber etwas darin auf. Selbst nach lange fortgesetztem Schmelzen erstarrt sie zu glänzenden Prismen. Sie verflüchtigt sich vollständig zu kleinen glänzenden Krystallen, unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs nach Cumin und Münze. Auch sie löst sich in Schwefelsäure.

Meconsäure.

Gädicke (1) empfiehlt zur Reinigung kalkhaltigen Weinsteins, denselben in der 1,25fachen Menge Salzsäure von 1,145 sp. G., die mit einem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, zu lösen, und die durch Leinen geseihte Flüssigkeit mit so viel Kalkmilch oder Lösung von kohlens. Natron zu versetzen, dafs noch hinlänglich Salzsäure frei bleibt, um den weins. Kalk aufgelöst zu halten.

Weinsäure.

In einer früheren Untersuchung hatte Fremy (2) gefunden, dafs die krystallisirte Weinsäure ($2 HO, C_8H_4O_{10}$) bei dem Erhitzen zuerst unter Verlust von ½ HO *Tartralsäure*, dann nach Verlust von 1 HO in *Tartrelsäure*, endlich nach Verlust von 2 HO in *wasserfreie Weinsäure* übergehe, und dafs dem Wasserverlust eine Abnahme der

Veränderung der Weinsäure beim Erhitzen.

(1) Arch. Pharm. [2] LXVII, 44; Dingl. pol. J. CXXI, 370; Pharm. Centr. 1851, 956. — (2) Ann. ch. phys. [2] LXVIII, 353.

Veränderung der Weinsäure beim Erhitzen.

Sättigungscapacität entspreche. Laurent und Gerhardt(1) hatten hingegen gefunden, dafs die krystallisirte Weinsäure bei vorsichtigem Schmelzen ohne Gewichtsverlust zu *Metaweinsäure* werde, von derselben Zusammensetzung wie die Weinsäure (die sauren Salze seien gleichfalls RO, HO, $C_8H_4O_{10}$); bei längerem Erhitzen bilde sich auch *Isoweinsäure* (deren neutrale Salze RO, $C_8H_5O_{11}$); bei stärkerem Erhitzen bilde sich *Isotartridsäure* ($C_8H_4O_{10}$, deren neutrale Salze RO, $C_8H_3O_9$), isomer mit der wasserfreien Weinsäure. Fremy (2) widersprach den Angaben Laurent's und Gerhardt's; aus seiner später veröffentlichten ausführlicheren Abhandlung (3) theilen wir Folgendes mit.

Tartralsäure. — Fein gepulverte, bei 100° getrocknete Weinsäure verliert in einem Oelbad bei mehrstündigem Erhitzen auf 100 bis 150° Nichts an Gewicht; bei 160 bis 170° beginnt sie zu schmelzen und nach längerem Erhitzen auf 170° zeigt sich ein erheblicher Gewichtsverlust. Je gröfser dieser ist, um so mehr Tartralsäure hat sich gebildet. Bei Laurent's und Gerhardt's Versuchen, wo Weinsäure mit Zusatz von etwas Wasser geschmolzen wurde, bis das ursprüngliche Gewicht der Weinsäure wieder hergestellt war, und Veränderung der Weinsäure beobachtet wurde, trat nach Fremy doch eine Entwässerung eines Theils der Weinsäure ein, wobei vielleicht das aus diesem ausgetretene Wasser durch den andern Theil der Weinsäure zurückgehalten wurde. Als 30 Grm. Weinsäure während 8 Stunden auf 170° erhitzt wurden, bildete sich zuerst Tartralsäure, dann Tartrelsäure, endlich wasserfreie Weinsäure; auch bildet sich dabei eine geringe Menge saurer Dämpfe. Zur Bereitung möglichst reiner Tartralsäure erhitzte Fremy Weinsäure im Oelbad auf 170°, bis die Weinsäure gröfstentheils in Tartralsäure (die mit Kalk ein in Wasser lösliches

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 508. — (2) Jahresber. f. 1850, 379. — Ann. ch. phys. [3] XXXI, 329; Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 297; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 937.

Veränderung der Weinsäure beim Erhitzen.

Salz bildet) umgewandelt war, und so, dafs sich doch noch keine Tartrelsäure gebildet hatte (die in einer Lösung von essigs. Kalk einen Niederschlag hervorbringt). Für die Tartralsäure fand Fremy, indem er sie möglichst vor Feuchtigkeit geschützt analysirte, die Zusammensetzung $C_8H_{5\frac{1}{2}}O_{11\frac{1}{2}}$ bestätigt. Für den tartrals. Kalk (dargestellt durch Erhitzen der Weinsäure, bis sie nur theilweise zu Tartralsäure geworden war, oder bis sich selbst schon Tartrelsäure zu bilden begonnen hatte, Lösen in kaltem Wasser, Sättigen mit kohlens. Kalk, Fällen des Filtrats mittelst etwas Alkohol, Trocknen des Niederschlags im leeren Raum und dann bei 120°) fand er den Kalkgehalt entsprechend der Formel $1\frac{1}{2}$ CaO, $C_8H_4O_{10}$; für das tartrals. Bleioxyd (dargestellt durch Lösen von tartrals. Kalk in kaltem Wasser, Zersetzen mit Oxalsäure, Niederschlagen der Tartralsäure mit einfach-essigs. Bleioxyd, Waschen des Niederschlags mit kaltem Wasser; oder durch Verwandeln des tartrels. Ammoniaks durch einen Ueberschufs von Ammoniak in tartrals., und Fällen mit einfach-essigs. Bleioxyd) den Oxydgehalt entsprechend der Formel $1\frac{1}{2}$ PbO, $C_8H_4O_{10}$.

Tartrelsäure. — Die Tartrelsäure giebt in wasserfreiem Alkohol gelöst auf Einleiten von trocknem Ammoniakgas einen Niederschlag von zweifach-tartrels. Ammoniak. Die von Laurent und Gerhardt zur Stütze ihrer Ansicht, die tartrels. (isotartrids.) Salze haben die Zusammensetzung RO, $C_8H_3O_9$, angeführten Salze von Baryt und Bleioxyd hält Fremy nicht für rein darstellbar; für das im luftleeren Raum getrocknete Kalksalz fand er die Formel CaO, $C_8H_4O_{10}$ + HO, für das später bei 120 bis 140° getrocknete (das feuchte zersetzt sich bei sofortigem Trocknen in höherer Temperatur) CaO, $C_8H_4O_{10}$.

Weins. Bleioxyd (2 PbO, $C_8H_4O_{10}$) verlor bei mehrstündigem Erhitzen auf 200° Nichts an Gewicht. Wasserfreie Weinsäure gab in wasserfreiem Alkohol gelöst auf Einleiten von Ammoniakgas keinen Niederschlag, und wurde

selbst bei mehrtägigem Verweilen in dieser mit Ammoniakgas gesättigten Flüssigkeit nicht verändert.

Gerhardt (1) beharrt dabei, die von ihm und Laurent gefundenen Resultate als die richtigen zu betrachten.

Kaffeegerbsäure.

In einer Notiz über die Kaffeebohnen theilt Rochleder (2) mit, dafs die Kaffeegerbsäure bei der trockenen Destillation anfangs Wasser, dann eine dicke gelbliche Flüssigkeit giebt, während viel Kohle zurückbleibt; das dickflüssige Destillat erstarrt alsbald zu einer weifsen krystallinischen Masse von den Eigenschaften des Brenzcatechins. Rochleder giebt für diese Zersetzung das Schema: $2\,C_{14}H_8O_7 = C_{12}H_6O_4 + 16\,C + 10\,HO$. — Bei achtstündigem Sieden einer wässerigen mit Schwefelsäure versetzten Lösung von Kaffeegerbsäure, wobei das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt wurde, blieb der gröfste Theil der Säure unverändert, ein kleiner Theil wurde durch die Einwirkung der Luft zu Viridinsäure. — Wird die Kaffeegerbsäure in einer Lösung, welche zweifach-kohlens. Kalk enthält, der Luft ausgesetzt, so bildet sich aufser Viridinsäure auch ein in Wasser unlöslicher violettschwarzer Körper. — Rochleder fand Pfaff's Angabe nicht bestätigt, dafs bei der Fällung des wässerigen Decocts der Kaffeebohnen mit einfach-essigs. Bleioxyd ein Niederschlag erhalten werde, welcher in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt eine Flüssigkeit gebe, die bis zur Syrupconsistenz verdunstet durch Alkohol in einen löslichen Theil, Kaffeegerbsäure, und einen unlöslichen Theil, Kaffeesäure, zerlegt werde. Bei dem fractionirten Fällen des Decocts mit einfach-essigs. Bleioxyd enthielt der zuerst entstehende Niederschlag eine kleine Menge einer Säure von den Reactionen der Citronsäure, der später entstehende Niederschlag nur Kaffeegerbsäure. Daraus, dafs bei dem voll-

(1) Laur. u. Gerh. C. R. 1851, 182. — (2) Wien. Acad. Ber. VII, 815 (December, 1851); Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 194; J. pr. Chem. LVI, 93; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 364.

ständigen Fällen des Decocts mit essigs. Bleioxyd und Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff auch Citronsäure in die Flüssigkeit übergehe, will Rochleder die abweichenden Resultate erklären, welche er früher (1) erhielt; er spricht jetzt bestimmt aus, in den Kaffeebohnen sei aufser Spuren von Citronsäure nur Kaffeegerbsäure, nicht auch noch eine davon verschiedene Kaffeesäure, enthalten.

Kaffeegerbsäure.

R. Schwarz (2) hat die Königschinarinde untersucht, welche neben Chinin und Cinchonin Chinasäure, Chinovasäure, Chinagerbsäure und das aus der letzteren entstehende Chinaroth enthält. In dem wässerigen Decoct der Rinde ist nur wenig Chinovasäure und Chinaroth enthalten, während durch wiederholtes Auskochen mit Wasser die Chinasäure und die Chinagerbsäure vollständig ausgezogen werden können. — Zur Darstellung der *Chinovasäure* wurde die mit siedendem Wasser erschöpfte Rinde mit dünner Kalkmilch gekocht, und die filtrirte gelbliche Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt, die in gelatinösen Flocken ausgeschiedene Chinovasäure durch Umwandeln in Kalksalz, Behandeln der Lösung desselben mit Thierkohle und Zersetzen mit Salzsäure gereinigt; bei 100° getrocknet ergab sie die Zusammensetzung $C_{12}H_9O_3$ (vgl. S. 416). — Zur Untersuchung der in der Rinde nur in sehr kleiner Menge enthaltenen *Chinagerbsäure* wurde die Chinarinde mit Wasser ausgekocht, aus dem Decoct durch Magnesia etwas Chinaroth aufgenommen, die Flüssigkeit mit essigs. Bleioxyd gefällt, der rothbraune Niederschlag in Wasser mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt, die vom Schwefelblei (bei welchem Chinovasäure und etwas Chinaroth zurückblieb) getrennte Flüssigkeit mit dreibasisch-essigs. Bleioxyd gefällt, der Niederschlag mit Essigsäure behandelt (Chinaroth blieb mit etwas Bleioxyd ver-

Chinagerbsäure. (China regia.)

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 527. — (2) Wien. Acad. Ber. VII, 247 (1851, Juli); J. pr. Chem. LVI, 76; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 330; Pharm. Centr. 1852, 193.

Chinagerbsäure. (China regia.) bunden ungelöst), die essigs. Lösung mit Ammoniak gefällt, der lichtgelbe Niederschlag in Wasser mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit durch Zusatz von wenig alkoholischer Lösung von essigs. Bleioxyd von etwas Schwefelwasserstoff befreit und nach dem Filtriren durch mehr von einer solchen Lösung ausgefällt; dem auf letztere Art erhaltenen lichtgelben Niederschlag, im luftleeren Raum bei sorgfältiger Vermeidung von Sauerstoffzutritt getrocknet, giebt Schwarz die Formel $C_{14}H_6O_7$, 2 PbO + $C_{14}H_6O_7$, PbO, HO. Für das Hydrat der Chinagerbsäure nimmt er die Formel $C_{14}H_8O_9$ an; durch Zersetzen des Bleioxydsalzes mittelst Schwefelwasserstoff und Verdunsten der wässerigen Lösung im luftleeren Raume erhielt er die freie Säure als eine stark hygroscopische gelbe Masse, die indefs ungeachtet des möglichsten Abschlusses von Luft schon etwas durch Sauerstoffabsorption verändert war. Bei dem Sieden einer concentrirten wässerigen Lösung von Chinagerbsäure mit etwas Salzsäure zersetzt sich erstere, unter Ausscheidung rother Flocken, die in Alkalien sich mit lauchgrüner Farbe lösen. Bei der trocknen Destillation der Chinagerbsäure entwickelt sich ein schwacher Geruch nach Phenol. Die Chinagerbsäure absorbirt mit Begierde Sauerstoff; bei Gegenwart von etwas Ammoniak bildet sich in einer Lösung derselben an der Luft etwas Kohlensäure und Chinaroth $C_{12}H_7O_7$, wie Schwarz annimmt nach dem Schema $C_{14}H_8O_9 + 3\,O = C_{12}H_7O_7 + 2\,CO_2 + HO$. — *Chinaroth* wurde dargestellt durch Ausziehen der mit Wasser ausgekochten Rinde mit verdünntem Ammoniak, und Ausfällen der Chinovasäure und des Chinaroths aus der rothbraunen Flüssigkeit mittelst überschüssiger Salzsäure, Behandeln des Niederschlags mit Kalkmilch, Trennen des löslichen chinovas. Kalks von der unlöslichen Verbindung des Chinaroths mit Kalk, Zersetzen der letztern mittelst verdünnter Salzsäure, und Reinigen des ausgeschiedenen Chinaroths durch Lösen in verdünntem Ammoniak und Fällen mit Salzsäure, und durch Lösen in Weingeist und Abdampfen der Lösung.

Das so erhaltene getrocknete Chinaroth ist chocoladebraun, in Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Aether und Alkalien leicht mit dunkelrother Farbe löslich; bei 100° getrocknet ergab es die Zusammensetzung $C_{12}H_7O_7$. Aus der leichten Veränderung der Chinagerbsäure zu Chinaroth leitet Schwarz den geringen Gehalt der Rinde an ersterer und den reichlichen Gehalt derselben an letzterem ab.

Chinagerbsäure. (China regia.)

Hlasiwetz(1) hat die Rinde von China nova untersucht, welche als Hauptbestandtheile eine Gerbsäure, s. g. Chinaroth, Chinovasäure, Chinasäure und nach Gruner eine besondere organische Base enthält.

Chinovagerbsäure. (Rinde von China nova.)

Chinovagerbsäure. — Ein wässeriges Decoct der Chinovarinde ist rothbraun und etwas trübe und enthält die gröfste Menge der Gerbsäure in Lösung; aufserdem sind theils gelöst, theils suspendirt viel Chinaroth, etwas Chinasäure, Chinovasäure, Gummi und unorganische Salze darin enthalten. Einfach-essigs. Bleioxyd giebt damit einen chocoladebraunen Niederschlag, in welchem alle Schwefel- und Phosphorsäure, fast alles Chinaroth und etwas Gerbsäure enthalten sind. Die davon getrennte Flüssigkeit wird in drei Theile getheilt, das eine Drittheil mit basisch-essigs. Bleioxyd vollständig ausgefällt, und die zwei andern Drittheile damit vermischt; der so sich bildende lichtbraune Niederschlag enthält Chinovasäure, die letzten Spuren Chinaroth und etwas Gerbsäure. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt bei neuem Zusatz von basisch-essigs. Bleioxyd einen isabellfarbigen Niederschlag von chinovagerbs. Bleioxyd, der unter Wasser mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die Flüssigkeit wird zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs erwärmt und mit einfach-essigs. Bleioxyd versetzt, und aus dem Filtrat durch Zusatz von vielem Alkohol reines chinovagerbs. Bleioxyd gefällt. Die hieraus durch

(1) Wien. Acad. Ber. VI, 265 (März 1851); Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 129; J. pr. Chem. LV, 411; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 849; Chem. Gaz. 1851, 421. 441.

Chinovagerbsäure. (Rinde von China nova.) Schwefelwasserstoff unter Wasser abgeschiedene Säure bildet nach dem Eindampfen (in einem Kohlensäurestrom) eine durchsichtige bernsteingelbe spröde Masse, die sich in Wasser und Alkohol klar löst, in Aether aber unlöslich ist. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid grün, durch Ammoniak braun gefärbt; sie läfst sich mit verdünnten Mineralsäuren ohne Veränderung kochen, fällt Lösungen von Leim und weins. Antimonoxyd-Kali nicht, reducirt Gold- und Silbersalze; mit Lösungen von Alkalien und alkalischen Erden zusammengebracht wird sie durch den Sauerstoff der Luft rasch oxydirt. Die bei 100° getrocknete Säure ist nach Hlasiwetz $C_{14}H_8O_7$, HO, wonach diese Säure gleiche Zusammensetzung mit der, übrigens davon verschiedenen, Kaffeegerbsäure (1) hätte. Ein Bleisalz von constanter und einfacher Zusammensetzung wurde nicht erhalten; Hlasiwetz untersuchte mehrere Bleioxydverbindungen, die er als aus Säure und Bleioxyd oder auch Bleioxydhydrat in wechselnden Verhältnissen zusammengesetzt betrachtet. An Kupferoxyd kann die Säure nicht ohne Zersetzung gebunden werden; in den damit gebildeten Salzen (von wechselnder Zusammensetzung) ist nach Hlasiwetz aufser Kupferoxydul und Wasser eine Säure $C_{14}H_7O_8$ enthalten.

Chinovaroth. — Das Chinovaroth ist in der Rinde in grofser Menge fertig gebildet enthalten; die ersten Bleiniederschläge, die in einem wässerigen oder alkoholischen Auszug der Rinde durch einfach-essigs. Bleioxyd entstehen, enthalten es fast ausschliefslich. Bei der Zersetzung eines solchen Niederschlags durch Schwefelwasserstoff unter Wasser bleibt das Chinovaroth bei dem Schwefelblei, und kann hieraus durch Auskochen mit Alkohol und Vermischen der alkoholischen Lösung mit Wasser in braunrothen Flocken erhalten werden. Es wird ausgewaschen, bis das Waschwasser mit Eisenchlorid nicht mehr grüne Färbung (durch

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 525.

Chinovagerbsäuregehalt) hervorbringt; von beigemengter Chinovasäure wird es so gereinigt, dafs man es wiederholt mit Kalkmilch kocht, den gebildeten chinovas. Kalk auswascht, die unlösliche Verbindung von Chinovaroth mit Kalk durch Salzsäure zersetzt, das ausgeschiedene Chinovaroth in verdünntem Ammoniak löst und mit Salzsäure wieder fällt, es endlich noch feucht in Weingeist auflöst und durch Eingiefsen der Lösung in vieles Wasser wieder ausfällt. Das getrocknete Chinovaroth bildet schwarze glänzende harzartige Massen und giebt ein dunkelrothes Pulver; es ist in Wasser beinahe unlöslich, leicht löslich in Alkalien, Weingeist und Aether, wird durch verdünnte Säuren nicht verändert, giebt in weingeistiger Lösung mit Eisenchlorid keine erhebliche Farbenreaction, wird durch weingeistiges einfach-essigs. Bleioxyd vollständig gefällt. Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten ist nach Hlasiwetz $C_{12}H_6O_4$, wonach es von der Chinovagerbsäure um $C_2H_2O_2$ verschieden wäre, welche letztere Elemente Hlasiwetz in der Chinovagerbsäure als in Form eines Kohlehydrats enthalten betrachtet, insofern durch Kochen einer Chinovagerbsäurelösung mit verdünnter Schwefelsäure sich eine Substanz bilde, welche beim Erhitzen mit alkalischer Kupferoxydlösung die Zuckerreaction zeige. Beim längeren Stehen concentrirter Lösungen von Chinovagerbsäure an der Luft setzt sich ein rothes Pulver ab, welches Hlasiwetz für Chinovaroth hält. In seinen Bleioxydverbindungen erleide das Chinovaroth eine Oxydation und Wasserausscheidung, so dafs dann darin eine Substanz $C_{12}H_4O_5$ enthalten sei.

Chinovagerbsäure. (Rinde von China nova.)

In jener Flüssigkeit, aus welcher das reine chinovagerbs. Bleioxyd ausgefällt wurde, ist nach Hlasiwetz *Gummi* oder ein isomeres Kohlehydrat enthalten. Die mittelst Schwefelwasserstoff von Bleioxyd befreite Flüssigkeit giebt bei dem Eindampfen ein bräunliches Extract; stehe eine solche Flüssigkeit, welche freie Essigsäure enthält, längere Zeit an der Luft, so bilde sich aus dem Kohlehydrat zuerst Traubenzucker und dann aus diesem Apoglucinsäure.

Chinovagerbsäure. (Rinde von China nova.)

Zur Nachweisung der *Chinasäure* in der Chinovarinde wurde das Decoct von 1 Pfund Rinde noch heiſs mit Kalkmilch behandelt, das Filtrat mit Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt (wobei sich die Chinovasäure und etwas Gyps abschied), das Filtrat durch Eindampfen concentrirt und mit Schwefelsäure und Braunstein der Destillation unterworfen; es ging eine gelbe Flüssigkeit von beiſsendem Geruch über, welche die Reactionen des Chinons zeigte. Chinovagerbsäure, Chinovaroth oder Chinovasäure giebt bei der Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure kein Chinon.

Unreine *Chinovasäure* wird durch Auskochen der Rinde (besser der schon einmal mit Wasser ausgezogenen, die dadurch von der Hauptmenge des verunreinigenden Chinaroths befreit ist) mit Kalkmilch und Ansäuren des Filtrats mit Salzsäure erhalten. Die Reinigung geschieht am besten durch Auflösen der Säure in Kalkmilch, Entfärben des Filtrats durch etwas Thierkohle und Ausfällen mittelst Salzsäure, und Wiederholen dieser Operationen, bis die Chinovasäure schneeweiſse Flocken bildet. Sie läſst sich nur schwierig vollständig auswaschen. Wasserfrei wird sie nach Hlasiwetz nur erhalten durch monatlanges Trocknen im luftleeren Raume, oder längeres Erwärmen auf 160 bis 190°; ihre Zusammensetzung sei dann $C_{12}H_9O_3$; weniger stark getrocknete Präparate enthalten noch Wasser in verschiedenen Proportionen. Die Chinovasäure sei identisch mit der Chiococcasäure (1), und beiden komme auch dieselbe Zersetzung zu. Bei trockener Destillation der Chinovasäure gehe zuerst Aldehyd über, dann eine im Retortenhals harzartig erstarrende Substanz $C_{34}H_{26}O$. Bei der trockenen Destillation mit Kalk bilde sich Metaceton und dieses Harz. Bei der Oxydation durch kochende Salpetersäure werde ein weiſser amorpher Körper $C_{24}H_{15}O_{11}$ und ein hellgelbes Harz $C_{20}H_{13}O_8$ gebildet.

(1) Jahresber. f. 1850, 389.

Chinovagerbsäure. (Rinde von China nova.)

Eine organische Base konnte Hlasiwetz selbst bei wiederholter Verarbeitung gröfserer Mengen der Rinde von China nova nicht erhalten, und er ist der Ansicht, eine solche sei entweder gar nicht oder doch mindestens nicht in jeder Art dieser Rinde enthalten.

Aspertannsäure. (Kraut der Asperula odorata.)

R. Schwarz (1) hat das Kraut der Asperula odorata untersucht. Er fand darin neben Cumarin, welches schon früher darin nachgewiesen worden war, mehrere organische Säuren. Das wässerige Decoct des Krautes giebt mit einfach-essigs. Bleioxyd einen schmutzig grünen Niederschlag *A*; die davon getrennte gelbe Flüssigkeit giebt mit basisch-essigs. Bleioxyd einen citrongelben Niederschlag *B*, und die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit auf Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag *C*. — Der Niederschlag *A* enthält aufser Schwefelsäure und Phosphorsäure eine eigenthümliche eisengrünende Gerbsäure, welche als Aspertannsäure bezeichnet wurde, theilweise verändertes Chlorophyll, kleine Mengen Fett und Cumarin, und vielleicht Catechusäure und Citronsäure. Er löst sich theilweise in Essigsäure (aus dem, was ungelöst bleibt, erhielt Schwarz eine der *Citronsäure* sich ähnlich verhaltende Säure, die indefs nicht krystallisirt erhalten werden konnte); die Lösung giebt auf Zusatz von sehr wenig basisch-essigs. Bleioxyd einen gelben Niederschlag, der beim Trocknen bei 100° grün wird und in welchem Schwarz einen Gehalt an *Catechusäure* vermuthet, bei Zusatz von mehr basisch-essigs. Bleioxyd eine gelbe Fällung von aspertanns. Bleioxyd. Weder dieses aspertanns. Salz noch andere Bleisalze dieser Säure, die aus dem weingeistigen Decoct des Krautes dargestellt wurden, ergaben einfache Formeln; Schwarz betrachtet sie als Verbindungen von $C_{14}H_8O_8$ oder $C_{14}H_7O_7$ mit Bleioxyd und Bleioxydhydrat in sehr wechselnden Verhältnissen. Die aus

(1) Wien. Acad. Ber. VI, 446 (1851, April); J. pr. Chem. LV, 398; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 333; Pharm. Centr. 1851, 929; Chem. Gaz. 1852, 61.

Aspertannsäure. (Kraut der Asperula odorata.) einem solchen Bleioxydsalz durch Vertheilen in Wasser, Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen der gelben Lösung im Wasserbad in einem Strom von Kohlensäure erhaltene *Aspertannsäure* betrachtet er als $C_{14}H_8O_8$; sie bildet eine schwach bräunliche, geruchlose, säuerlich und zusammenziehend schmeckende Masse, die leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich in Aether ist, an der Luft begierig Feuchtigkeit und auch Sauerstoff anzieht. Ihre wässerige Lösung giebt mit reducirtem wässerigem Eisenchlorid grüne Färbung ohne Niederschlag, mit salpeters. Silberoxyd Abscheidung von reducirtem Silber, mit Eiweifs und Leimlösung keine Fällung. Mit Alkalien färbt sich die Lösung der Säure braun, und die Flüssigkeit wird an der Luft bald dunkler, nach Schwarz unter Bildung einer Säure, die in Verbindung mit Basen die Zusammensetzung $C_{12}H_5O_7$ habe. Bei gelindem Erwärmen der Säure mit kohlens. Kupferoxyd bildet sich eine grüne Lösung, aus welcher Alkohol ein grünes Salz fällt; Schwarz nimmt hierin Kupferoxydul und eine Säure $C_{14}H_7O_{10}$ an. Bei dem Kochen der wässerigen Lösung der Säure mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure wird erstere zersetzt, nach Schwarz's Ansicht unter Bildung einer Säure, welcher im freien Zustand die Formel $C_{12}H_6O_6$ zukomme. — Der Niederschlag *B* enthält ebenfalls Aspertannsäure, etwas Rubichlorsäure und Spuren von Cumarin. Die meiste *Rubichlorsäure* ist, nebst etwas Zucker, in dem Niederschlage *C* enthalten; diese Säure ist nach Schwarz identisch mit der in der Krappwurzel enthaltenen, von Rochleder ebenso bezeichneten Säure (vgl. bei den Farbstoffen der Krappwurzel) und giebt bei dem Erwärmen mit Salzsäure wie diese *Chlorrubin* und Ameisensäure.

Moringerbsäure und Morin. R. Wagner (1) hat seine früheren Untersuchungen (2) über die Farbstoffe im Gelbholz (von Morus tinctoria)

(1) J. pr. Chem. LII, 449; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 315; Pharm. Centr. 1851, 885. 406; Laur. u. Gerh. C. R. 1851, 104; J. pharm. [3] XXII, 66. — (2) Jahresber. f. 1850, 528.

fortgesetzt, und jetzt hauptsächlich die Zersetzungsproducte der Moringerbsäure und des Morins erörtert.

Moringerbsäure und Morin.

Bei dem Erhitzen der *Moringerbsäure* schmilzt sie und zersetzt sich dann zu Kohlensäure, eine überdestillirende farblose Flüssigkeit und Kohle. Die übergehende Flüssigkeit erstarrt bald zu einer nach Phenol riechenden krystallinischen Masse, die durch Auspressen zwischen Fliefspapier und Sublimiren gereinigt wird. Dieses krystallinische Zersetzungsproduct bezeichnet Wagner als *Brenzmoringerbsäure (Pyromoringerbsäure)*, oder auch als *Phensäure* oder *Phenylsäure* (1), weil diese Säure 2 Aeq. Sauerstoff mehr enthält als das Phenol oder die phenylige Säure. Die Pyromoringerbsäure löst sich leicht in Wasser, leichter in Alkohol, schwer in Aether. Aus der wässerigen Lösung scheidet sie sich in kleinen glänzenden Krystallen ab, nach Naumann's Bestimmung in rectangulären Säulen mit einer auf die schmalen Flächen gerade aufgesetzten Zuschärfung, wobei die Zuschärfungsflächen unter 116° zusammenstofsen. Die bei 80° getrockneten Krystalle schmelzen bei 100°; die geschmolzene Masse beginnt bei 130° zu verdampfen und kommt bei 240 bis 245° in lebhaftes Sieden; die farblosen Dämpfe condensiren sich zu einer später krystallinisch erstarrenden farblosen Flüssigkeit. Die aus Wasser umkrystallisirte Säure reagirt kaum merklich sauer, und schmeckt etwas bitterlich; ihre wässerige Lösung reducirt leicht Gold-, Platin- und Silbersalze, verändert Eisenoxydulsalze nicht und giebt mit Eisenchlorid oder Eisenoxydoxydullösung eine dunkelgrüne Färbung, die auf Zusatz von Alkali in eine dunkelrothe übergeht. Ein Tropfen der concentrirten wässerigen Lösung der Säure bringt in Kalkmilch eine lebhaft grüne und dann braune Färbung hervor. Der reinen, von unkrystallisirbarem Oel vollständig befreiten Säure kommt die Reaction nicht zu, dafs damit getränktes und

(1) Später (1852; J. pr. Chem. LV, 65) bezeichnete Wagner diese Säure als *Oxyphensäure*.

Moringerbsäure und Morin.

dann durch verdünnnte Salzsäure gezogenes Fichtenholz sich violett färbt. Mit Leimlösung, weins. Antimonoxyd-Kali und Chininsalzen giebt die Pyromoringerbsäure keine Fällung. Eine mit Kali versetzte Lösung von schwefels. oder essigs. Kupferoxyd wird durch Pyromoringerbsäure in der Siedehitze reducirt. Bei Destillation der Pyromoringerbsäure mit überschüssigem Alkali geht sie unverändert über. Ihre Lösung in wässerigem Alkali wird an der Luft unter Sauerstoffabsorption grün, braun und bald undurchsichtig und schwarz. Die bei 80° getrocknete Säure ergab die Zusammensetzung $C_{12}H_6O_4$, dem mit einfach-essigs. Bleioxyd gebildeten weifsen Niederschlag giebt Wagner die Formel $C_{12}\genfrac{}{}{0pt}{}{H_4}{Pb_2}O_4$. Er glaubt, dafs die Brenzmoringerbsäure mit Zwenger's(1) Brenzcatechin identisch sei.

Mit concentrirter Salpetersäure bildet die Moringerbsäure Styphninsäure (Oxypikrinsäure). Mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd wird sie unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Ameisensäure zerstört. Bei dem Kochen derselben mit Wasser und braunem Bleihyperoxyd bildet sich eine Verbindung von Bleioxyd mit einem humusartigen Körper. Bei dem Zusammenreiben der trocknen Säure mit Bleihyperoxyd zeigt sich Entzündung unter Funkensprühen und Verbreitung eines stechenden Geruchs; bei dem Zusammenreiben mit chlors. Kali findet heftige Detonation statt. In wässeriger Moringerbsäure, die in einem verschlossenen Glase während 3 Monaten oft dem Sonnenlicht ausgesetzt gewesen war, schien sich Phenol gebildet zu haben.

Bei dem Zusammenreiben fein gepulverter Moringerbsäure mit Schwefelsäurehydrat entsteht eine braungelbe Lösung, aus welcher sich nach längerem Stehen eine ziegelrothe krümliche Masse, *Rufimorinsäure*, absetzt, die mit der geringsten Menge Kali oder Ammoniak eine prächtig

(1) Ann. Ch. Pharm. XXXVII, 327; Berzelius' Jahresber. XXII, 268.

Moringerbsäure und Morin.

carminrothe Lösung giebt. Zur Reinigung der Rufimorinsäure wird sie mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Ablaufende nur noch schwach sauer reagirt, in der kleinsten Menge siedenden Alkohols gelöst, die filtrirte Lösung im Wasserbad concentrirt und dann unter fortwährendem Umrühren in die fünfzigfache Menge kalten Wassers gegossen; der voluminöse flockige rothe Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, zwischen Fliefspapier geprefst und bei niederer Temperatur getrocknet. Oder man verdünnt die rothe Flüssigkeit, die durch Digestion der Moringerbsäure mit concentrirter Schwefelsäure entsteht, mit Wasser, neutralisirt sie genau mittelst kohlens. Natrons, setzt einige Tropfen Essigsäure zu, und fällt mit einer siedenden Lösung von einfach-essigs. Kupferoxyd; der rothbraune Niederschlag von rufimorins. Kupferoxyd wird in Wasser suspendirt durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wo ein Theil der Säure sich in Wasser löst, ein anderer bei dem Schwefelkupfer bleibt und diesem durch siedenden Alkohol entzogen wird; die Lösungen werden im Wasserbade eingedampft. Die getrocknete Rufimorinsäure ist eine dunkelrothe Masse, fein zertheilt schön roth. Sie löst sich leicht in Alkohol, schwieriger in Wasser, sehr wenig in Aether; die kleinste Menge Ammoniak macht sie aber in jedem Verhältnifs in Wasser löslich. Die Lösungen zeigen eine schwach saure Reaction. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Rufimorinsäure mit rother Farbe, und ist daraus zum kleinen Theil durch Wasser fällbar; in Salzsäure löst sie sich ohne Zersetzung. Mit ätzenden und kohlens. Alkalien giebt sie carminrothe Lösungen, die an der Luft nur langsam die rothe Farbe verlieren. Eine wässerige, mit einer Spur Ammoniak versetzte Lösung gab mit Alaunlösung, Zinnchlorür und Chlorbaryum keinen Niederschlag, aber auf Zusatz von Ammoniak rothe Fällung; mit Bleioxydsalzen gab sie rothe, mit essigs. Kupferoxyd und salpeters. Quecksilberoxydul braunrothe, mit schwefels. Zinkoxyd und salpeters. Silberoxyd keine Fällung, mit Eisenchlorid eine

Moringerbsäure und Morin.

dunkelbraune Färbung ohne Niederschlag; bei dem Einleiten von Chlor wurde die Säure unter Ausscheidung brauner Flocken zersetzt. Eine alkoholische Lösung der Säure giebt mit alkoholischer Kalilösung einen dunkelrothen zähen Niederschlag. Mit Salpetersäure erhitzt bildet die Rufimorinsäure viel Oxalsäure und etwas von einer nicht näher bestimmten Nitrosäure. Bei dem Kochen der Rufimorinsäure mit wässerigem Aetzkali oder Barytwasser wird sie wieder zu Moringerbsäure, die indefs unter diesen Umständen theilweise zersetzt wird. Die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Säure entsprach der Formel $C_{14}H_7O_8$, der Oxydgehalt der bei 100° getrockneten Bleioxydverbindung (aus alkoholischer Lösung der Säure durch alkoholische Lösung von einfach-essigs. Bleioxyd gefällt) und Kupferoxydverbindung den Formeln $C_{14}H_7O_8$, 2 PbO und 2 $C_{14}H_7O_8$, 3 CuO. — Wagner betrachtet es als wahrscheinlich, dafs die Rufimorinsäure und die von Warren de la Rue aus der Cochenille dargestellte Carminsäure (1) identisch seien.

Das *Morin* bleibt bei 250° ziemlich unverändert; bei 300° schwärzt es sich, und unter Entwicklung von viel Kohlensäure und Bildung einer ziemlichen Menge Phenol geht eine kleine Menge eines gelben Oels über, welches zu Krystallen von Pyromoringerbsäure erstarrt. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt das Morin eine dunkel-gelbbraune Lösung, die auf Zusatz von Wasser unverändertes Morin ausscheidet, und beim Erhitzen unter Bildung von schwefliger Säure und Phenol zersetzt wird.

Kinogerbstoff.

Gerding (2) hat Beiträge zur näheren Kenntnifs des Kinogerbstoffes mitgetheilt. Er stellte diesen aus afrikanischem Kino dar. Indem er zur Bereitung im Wesentlichen Berzelius' Methode befolgte (das Kino mit Wasser auszog, aus dem Auszug den Gerbstoff mit Schwefelsäure

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 789. — (2) Arch. Pharm. [2] LXV, 283; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 805.

Kinogerbstoff.

fällte, den ausgewaschenen Niederschlag in siedendem Wasser löste und die Schwefelsäure mittelst kohlens. Baryts abschied), erhielt er einmal ein Präparat, welches bei 100° getrocknet im Mittel 44,72 pC. Kohlenstoff und 4,21 Wasserstoff, ein zweitesmal ein solches, welches im Mittel 42,80 pC. Kohlenstoff und 3,66 Wasserstoff ergab. Einen reineren Gerbstoff erhält man nach Gerding, wenn man den durch rasches Auslaugen gewonnenen Kinoauszug mit einer heifsen Lösung von Hausenblase fällt, und den fleischfarbenen Niederschlag rasch in 95procentigem Weingeist kocht; die entstehende rothe Lösung hinterläfst nach dem Abdestilliren des Weingeistes und Trocknen im leeren Raume über Schwefelsäure den Kinogerbstoff. Der so dargestellte Gerbstoff ergab im Mittel 48,32 pC. Kohlenstoff und 4,28 Wasserstoff. Er bildet eine rothe rissige Masse, löst sich leicht in Wasser, leichter noch in Weingeist, fast gar nicht in Aether; er giebt bei der trockenen Destillation keine Pyrogallussäure. Alkalien verursachen im Allgemeinen in der Lösung des Gerbstoffes röthere Färbung und röthliche Trübung; durch essigs. Bleioxyd wird die Lösung blafsroth gefällt. Mit schwefels. Eisenoxydul giebt die Lösung keine Trübung, mit Eisenoxydsalzen eine schwärzlich-grüne Verbindung. Chlor läfst die Lösung gelb gefärbt werden; kalte Salpetersäure färbt sie blasser roth und später gelb; bei dem Kochen des Gerbstoffes mit Salpetersäure wird er zu Oxalsäure; Salzsäure fällt die Gerbstofflösung nach einiger Zeit blafsroth. Der Gerbstoff wird in wässeriger Lösung durch den Zutritt der Luft allmälig verändert. Aus dem an der Luft stehenden wässerigen Kinoauszug scheidet sich innerhalb einiger Wochen ein hellrother Brei ab; ein eben solcher scheidet sich in gröfserer Menge ab bei dem Erkalten der Flüssigkeit, die durch Kochen von Kino mit Wasser erhalten wird; auch in der Lösung von reinem Gerbstoff bildet sich an der Luft dieses Sediment. Gerding nennt es *Kinoroth;* er fand in einer solchen, bei 50 bis 60° getrockneten Substanz im Mittel 37,55 pC. Kohlenstoff und

Kinogerbstoff.

3,82 Wasserstoff, in der von einer andern Bereitung 34,96 pC. Kohlenstoff und 3,96 Wasserstoff. Das Kinoroth löst sich in Alkalien mit rother Farbe und ist durch Säuren wieder fällbar. Bei dem Kochen des Kinoroths mit concentrirter Salzsäure löst es sich mit violetter Farbe, und bei dem Erkalten oder Verdünnen der Lösung scheidet sich ein dunkelbraunes Pulver, *Kinobraun*, aus. Dieses Kinobraun löst sich in Weingeist mit violettrother, in Essigsäure bei Erwärmen mit ponceaurother Farbe; ein Präparat (bei 100° getrocknet) ergab im Mittel 44,91 pC. Kohlenstoff und 4,29 Wasserstoff, ein anderes 45,89 pC. Kohlenstoff und 4,55 Wasserstoff. Gerding glaubt, dafs dieses Kinobraun in der Färberei Anwendung finden könne.

Komensäure.

H. How (1) hat Salze und Zersetzungsproducte der Komensäure untersucht, welche Säure von Robiquet (2) (der sie Parameconsäure nannte) entdeckt, von Liebig (3) (der sie zuerst Metameconsäure, dann Komensäure nannte) und von Stenhouse (4) genauer untersucht worden war. How bereitete dieselbe nach der von Gregory modificirten Methode Robiquet's, durch Kochen von rohem mecons. Kalk (oder besser von dem daraus durch Behandlung mit kochendem Wasser und Salzsäure erhaltenen sauren Salz) mit so viel ziemlich concentrirter Salzsäure, als zu seiner Lösung hinreichend ist. Zur Reinigung der Säure, die sich in dunkel gefärbten harten krystallinischen Körnern absetzt, kochte er diese unter allmäligem Zusatz von Ammoniak so lange mit Wasser, bis Alles gelöst war (ein Ueberschufs an Ammoniak und zu langes Kochen sind zu vermeiden, weil sonst Zersetzung eintritt), und filtrirte so-

(1) Edinb. Phil. Trans. XX, Part II, 225; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 65; im Ausz. Chem. Gaz. 1851, 328. 348; Chem. Soc. Qu. J. IV, 363; Pharm. Centr. 1852, 33; Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 484. — (2) Ann. ch. phys. [2] LI, 236; Berzelius' Jahresber. XIII, 243. — (3) Ann. Ch. Pharm. VII, 237; Berzelius' Jahresber. XIV, 240; ferner Ann. Ch Pharm. XXVI, 148; Berzelius' Jahresber. XIX, 378. — (4) Ann. Ch. Pharm. XLIX, 18; LI, 231; Berzelius' Jahresber. XXV, 490.

gleich; bei ruhigem Stehen der Lösung setzt sich das Ammoniaksalz in gelben harten Krystallen ab, bei Umschütteln in weichen seideartigen Prismen, die sich weniger leicht auswaschen lassen; das mehrmals aus siedendem Wasser umkrystallisirte Salz bildet strahlenförmige blendendweifse vierseitige Prismen, und aus der Lösung dieser Krystalle (welche stets einen schwachen Stich ins Strohgelbe hat) schlägt concentrirte Salzsäure die Komensäure in Form eines schweren weifsen krystallinischen Pulvers nieder. Bei dem Umkrystallisiren der Säure aus siedendem Wasser, worin sie nicht sehr löslich ist, scheidet sie sich in beinahe farblosen Körnern und Krusten und in schwach gelblich-rothen kurzen prismatischen oder blätterigen Krystallen ab.

Saures *Ammoniaksalz*, auf die eben angegebene Weise dargestellt, bildet weifse quadratische Prismen, die sich in siedendem Wasser leicht, in Alkohol wenig lösen; es reagirt stark sauer und schlägt sich selbst aus einer Lösung der Säure in einem Ueberschufs von heifser Ammoniakflüssigkeit nieder, wenn das Kochen nicht fortgesetzt wird. Seine Zusammensetzung ist NH_4O, HO, $C_{12}H_2O_8 + 2\ HO$. Auf Zusatz von starkem Weingeist zu einer kalt gesättigten alkalischen Lösung der Komensäure in Ammoniak erhält man ein Salz in Form strahlenförmiger Prismen, welches 1 Atom Wasser mehr enthält. Das trockene Ammoniaksalz läfst sich ohne Veränderung auf 177° erhitzen; in einer geschlossenen Röhre auf 199° erhitzt wird es schwarz und schmilzt unter Bildung von Komenaminsäure (vgl. S. 429 f.). — Saures *Kalisalz* scheidet sich bei dem Erkalten der Lösung ab, welche durch Kochen von Meconsäure mit einem geringen Ueberschufs von kaustischem Kali erhalten wird; mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt bildet es kurze quadratische Nadeln KO, HO, $C_{12}H_2O_8$. — Durch Kochen von Komensäure mit ziemlich concentrirtem wässserigem Aetznatron erhält man eine Lösung, die beim Erkalten warzenförmige Massen und

Komensäure. durchsichtige Prismen ausscheidet; bei dem Umkrystallisiren scheidet sich dieses saure *Natronsalz* erst nach starker Concentration der Lösung aus, in warzenförmigen Massen, aus mikroscopischen vierseitigen Prismen bestehend, bei 100° getrocknet NaO, HO, $C_{12}H_2O_8$. — Neutrale Salze der Komensäure mit Alkalien lassen sich im festen Zustande nicht darstellen. — *Kalksalze.* Die Komensäure treibt bei dem Vermischen mit Wasser und überschüssigem kohlens. Kalk aus letzterem schon in der Kälte die Kohlensäure aus; nach dem Kochen scheiden sich aus der Lösung nur wenige Krystalle, wohl von saurem Salz, aus, währenddder gröſste Theil der Komensäure mit Kalk verbunden bei dem kohlens. Kalk zurückbleibt. Nach Zusatz einer kalt gesättigten wässerigen Lösung des sauren Ammoniaksalzes zu Chlorcalciumlösung scheiden sich bald glänzende durchsichtige rhombische Krystalle von saurem Kalksalz ab, die sich in siedendem Wasser leicht lösen; sie sind CaO, HO, $C_{12}H_2O_8 + 7\ HO$, das Krystallwasser entweicht bei 100° nicht vollständig, aber bei 121°. Wird eine Lösung des sauren Ammoniaksalzes, die mit überschüssigem Ammoniak versetzt wurde, zu Chlorcalciumlösung gesetzt, so scheiden sich krystallinische Körner von neutralem Kalzsalz aus, welches in Wasser unlöslich ist, und einmal die Zusammensetzung 2 CaO, $C_{12}H_2O_8 + 7\ HO$, ein andermal (aus sehr verdünnten Lösungen gebildet) die Zusammensetzung 2 CaO, $C_{12}H_2O_8 + 13\ HO$ ergab; nach dem Trocknen bei 121° enthält dieses Salz stets noch 2 At. Wasser; bei dem Kochen mit Wasser wird es zu basischem Salz. — *Barytsalze* lassen sich nach denselben Methoden wie die Kalksalze darstellen. Das saure Salz zeigt sich als krystallinischer Niederschlag oder in Form von durchsichtigen Rhomben, wie es scheint 2 (BaO, HO, $C_{12}H_2O_8$) + 13 HO; es ist in siedendem Wasser leicht löslich, verliert sein Krystallwasser langsam bei 100°. Das neutrale Salz bildet einen Niederschlag von kleinen strahlenförmigen Krystallen, mikroscopischen quadratischen Prismen 2 BaO,

$C_{12}H_2O_8 + 10\,HO$; nach dem Trocknen bei 121° hält es noch 2 HO zurück; es ist in siedendem Wasser unlöslich und wird durch Kochen mit Wasser zu einer basischen Verbindung. — *Magnesiasalze.* Aus der Mischung kalter concentrirter Lösungen von saurem komens. Ammoniak und schwefels. Magnesia krystallisirt das saure Salz nach einiger Zeit in kleinen Rhomben, aus sehr verdünnten Lösungen beim Verdunsten in gröfseren Krystallen MgO, HO, $C_{12}H_2O_8 + 8\,HO$ (bei dem Trocknen bei 116° verliert das Salz 6 HO); sie lösen sich leicht in heifsem Wasser. Bei Mischung der Lösung von schwefels. Magnesia und alkalischer ammoniakalischer Lösung von Komensäure bildet sich ein Niederschlag von harten Körnern, die aus mikroscopischen kurzen Prismen bestehen; diese sind in siedendem Wasser unlöslich und haben die Zusammensetzung 2 MgO, $C_{12}H_2O_8 + 11\,HO$ (bei 100° getrocknet enthält das Salz noch 3 HO). — Die Strontiansalze gleichen den Barytsalzen, sind indefs leichter löslich. Ein saures Kupferoxydsalz liefs sich nicht darstellen.

Komensäure.

Die Verwandlung der Komensäure in Kohlensäure, Oxalsäure und Cyanwasserstoff, welche durch Salpetersäure hervorgebracht wird, tritt selbst bei Anwendung von sehr verdünnter Säure ein. Bei Anwendung concentrirterer Salpetersäure geht sie, wenn sie einmal durch mäfsige Erwärmung eingeleitet ist, lebhaft und schnell vor sich. Bei anhaltendem Erwärmen von Komensäure mit schwefels. Eisenoxyd auf 66° hatte Stenhouse Krystalle des Eisenoxydulsalzes einer von Komensäure verschiedenen Säure erhalten; How, welcher dieselben übrigens nicht erhielt, hält diese für oxals. Eisenoxydul, da er bei gleichem Verfahren die Bildung von Eisenoxydul und Oxalsäure, neben starker Kohlensäureentwickelung, beobachtete. — Schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff veränderte die Komensäure nicht.

Bei der Einwirkung von Chlor auf in Wasser suspendirte Komensäure wird diese theilweise gelöst, und nach einiger Zeit setzen sich lange glänzende farblose Nadeln

Komensäure. von *Chlorkomensäure* ab. Dieselbe Säure bildet sich bei Einwirkung von Chlor auf eine kalt gesättigte Lösung von saurem komens. Ammoniak (bei Einwirkung von Chlor auf alkalische ammoniakalische Lösung von Komensäure scheidet sich zuerst saures Ammoniaksalz ab). Die von den Krystallen der Chlorkomensäure getrennte Flüssigkeit enthält noch braun gefärbte Chlorkomensäure und Oxalsäure. Die krystallisirte Chlorkomensäure ist $2\,HO, C_{12}HClO_8 + 3\,HO$; das Krystallwasser entweicht bei 100°. Sie löst sich leicht in heifsem, weniger in kaltem Wasser, ist indefs löslicher als die Komensäure; sie löst sich leicht in warmem Weingeist. Mit Eisenoxydsalzen giebt sie tiefrothe Färbung; ein Stück Zink bewirkt in ihrer wässerigen Lösung langsame Wasserstoffentwickelung, und in der Flüssigkeit ist Salzsäure und Zinkoxyd enthalten. Durch Salpetersäure wird sie unter Bildung von Salzsäure, Cyanwasserstoff, Kohlensäure und Oxalsäure schnell zersetzt. Bei der trockenen Destillation schmilzt sie unter Schwärzung und Entwickelung von Salzsäure, und zuletzt bildet sich eine geringe Menge eines krystallinischen Sublimats, vermuthlich Pyrokomensäure. Sie ist zweibasisch wie die Komensäure. Eine warme wässerige Lösung der Säure giebt mit salpeters. Silberoxyd einen Niederschlag von saurem Silbersalz in weifsen federigen Krystallen, die nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren lassen; das bei 100° getrocknete Salz ist $AgO, HO, C_{12}HClO_8$, das krystallisirte besteht wahrscheinlich aus 2 Aeq. Salz auf 3 Aeq. Wasser. Eine Lösung der Säure in schwach überschüssigem Ammoniak giebt mit salpeters. Silberoxyd einen gelben flockigen amorphen, in Wasser unlöslichen Niederschlag von neutralem Silbersalz, bei 100° getrocknet $2\,AgO, C_{12}HClO_8$. Neutrale Salze der Alkalien liefsen sich nicht darstellen, die sauren krystallisiren leicht. Aus einer Mischung der Lösungen des Ammoniaksalzes und von Chlorcalcium oder Chlorbaryum bilden sich allmälig strahlenförmige Gruppen von Nadeln; mit schwefels. Magnesia bilden

Komensäure.

sich nach einiger Zeit wenige Krystalle, mit schwefels. Kupferoxyd sogleich ein krystallinisches Salz. — Bromwasser bildet mit der Komensäure oder dem sauren Ammoniaksalz, der Wirkung des Chlors ganz entsprechend, *Bromkomensäure* (zugleich auch Oxalsäure, die vermuthlich durch secundäre Zersetzung entsteht), welche sich nach einigen Stunden in vierseitigen Prismen absetzt; die Krystalle sind 2 HO, $C_{12}HBrO_8 + 3\,HO$, das Krystallwasser entweicht bei 100°. Sie bildet gleichfalls ein saures und ein neutrales Silbersalz, die den entsprechenden Salzen der Chlorkomensäure ähnlich sind.

Aetherkomensäure liefs sich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Komensäure und Alkohol nicht darstellen, wohl aber durch Einwirkung von trockenem salzs. Gas auf in absolutem Alkohol suspendirte gepulverte Komensäure; als die klare Lösung, die hierbei entstand, etwas unter 100° zur Trockene abgedampft wurde, blieb ein krystallinischer Rückstand, der bei dem Umkrystallisiren aus Wasser unter 100° quadratische Nadeln gab, im leeren Raume getrocknet HO, C_4H_5O, $C_{12}H_2O_8$. Die Aetherkomensäure ist in heifsem Wasser leicht löslich, wird aber bei längerem Kochen damit wieder zu Komensäure; sie löst sich leicht in Alkohol; sie beginnt bei 100° sich zu verflüchtigen, bei 135° schmilzt sie zu bräunlicher Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt; bei längerem Erwärmen auf 135° sublimirt sie zu glänzenden Prismen. Sie reagirt stark sauer; ihre wässerige Lösung giebt mit Eisenoxydsalzen tiefrothe Färbung. In Berührung mit fixen Basen zersetzt sie sich so leicht, dafs sich ein Salz derselben trocken nicht darstellen liefs. Bei dem Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Lösung der Aetherkomensäure in absolutem Alkohol scheidet sich bald ihr Ammoniaksalz in kleinen gelben seideartigen Büscheln aus, die beim Trocknen bald Ammoniak verlieren.

Bei dem Erhitzen des sauren komens. Ammoniaks auf 199° in einer zugeschmolzenen Röhre wird es zu einer schwarzen verkohlten Substanz, die sich in siedendem Wasser

Komensäure. theilweise löst; die filtrirte Lösung giebt mit Salzsäure einen beim Erkalten sich abscheidenden weifsen schuppigen Niederschlag, wahrscheinlich *Komenaminsäure*. Geeigneter wird diese so erhalten, dafs man eine Lösung von komens. Ammoniak, die einen Ueberschufs von Ammoniak enthält, anhaltend kocht, bis das Ammoniak ganz oder meistens ausgetrieben ist; aus der entstehenden schwarzrothen Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten ein graues Sediment aus, das unreine Ammoniaksalz der Komenaminsäure. Aus der Lösung desselben in siedendem Wasser fällt Salzsäure (von welcher ein Ueberschufs zu vermeiden ist) die Komenaminsäure in dunkel-bronzefarbigen Schuppen, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Wasser und mittelst Thierkohle gereinigt werden. Die reine Säure bildet farblose Tafeln $HO, C_{12}NH_4O_7 + 4 HO$, das Krystallwasser entweicht bei 100°; sie entsteht aus dem sauren komens. Ammoniak durch Austreten von 2 Aeq. Wasser. Dieselbe Säure erhielt How auch aus dem mecons. Ammoniak, worüber er später Genaueres mittheilen wird. Die Krystalle der Säure verwittern an trockner Luft; die Säure löst sich wenig in kaltem Wasser, wenig in absolutem Alkohol, sie reagirt stark sauer, löst sich leicht in überschüssigem Alkali und in starken Mineralsäuren, aus welcher letzteren Lösung auf mäfsigen Zusatz von Ammoniak das Ammoniaksalz als körniger Niederschlag sich ausscheidet; ihre wässerige Lösung giebt mit Eisenoxydsalzen schöne Purpurfärbung, die auf Zusatz von wenig Mineralsäure verschwindet, bei dem Verdünnen mit Wasser aber wieder auftritt. Die Komenaminsäure bildet mit gewissen Mengen von Ammoniak, Kali und Natron leicht krystallisirbare Salze, mit den Erden (sie zersetzt die kohlens. Erden) krystallisirbare sauer reagirende und unlösliche basische Salze. Wird zur kochenden wässerigen Lösung der Säure soviel Ammoniak gesetzt, dafs die saure Reaction nicht ganz verschwindet, so scheiden sich beim Erkalten kleine Körner des Ammoniaksalzes, $NH_4O, C_{12}NH_4O_7$, aus; ihre mit Am-

Komensäure.

moniak alkalisch gemachte Lösung zeigt Farbenspiel im reflectirten Licht. Eine Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit Chlorbaryum einen Niederschlag in strahligen Gruppen, der beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser Prismen bildet, $BaO, C_{12}NH_4O_7 + 2 HO$ (das Krystallwasser entweicht nicht bei 100°); eine alkalische Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit Chlorbaryum einen schweren weifsen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, lufttrocken $BaO, C_{12}NH_4O_7 + BaO, HO + HO$ (1 Aeq. Wasser entweicht bei 100°).

Chelidonsäure.

Hutstein (1) stellte Chelidonsäure in folgender Weise dar. Frisches völlig aufgeblühtes Schöllkraut (welches die meiste Chelidonsäure liefert, während, wie schon Lerch beobachtete, das knospende mehr Aepfelsäure giebt) wurde ausgeprefst, der Saft zur Trennung des Chlorophylls gekocht und colirt, auf je 2 Pfund Saft 1 Drachme Salpetersäure von 1,30 sp. Gew. zugesetzt (um bei der folgenden Fällung das äpfels. Bleioxyd in Lösung zu halten), salpeters. Bleioxyd zugesetzt so lange ein krystallinischer Niederschlag entstand, der in Wasser vertheilte Niederschlag mittelst einer Lösung von Fünffach-Schwefelcalcium zersetzt, das Filtrat zur Zerstörung von unterschwefligs. Kalk bei Siedehitze abgedampft, und nach wiederholtem Filtriren der chelidons. Kalk in kleinen weifsen Nadeln erhalten. Aus diesem wurde durch Vertheilen in Wasser und Zusatz von kohlens. Ammoniak das Ammoniaksalz gebildet, und aus der Flüssigkeit durch Salzsäure die Chelidonsäure abgeschieden.

Carmufelsäure.

Nach J. S. Muspratt und J. Danson (2) entwickeln sich bei Einwirkung von Salpetersäure auf den wässerigen Auszug von Gewürznelken ein besonderer, die Augen stark reizender Dampf, salpetrige Dämpfe und Kohlensäure, und

(1) Arch. Pharm. [2] LXV, 23; Pharm. Centr. 1851, 400; J. pharm. [3] XX, 30. — (2) Phil. Mag. [4] II, 293; J. pr. Chem. LV, 25; Pharm. Centr. 1852, 816; Instit. 1852, 78.

Carmufelsäure. neben Oxalsäure werde eine geringe Menge einer besonderen Säure, *Carmufelsäure*, gebildet. Die letztere lasse sich darstellen durch Filtriren der Flüssigkeit, Eindampfen des Filtrats auf ein kleines Volum, Auflösen der sich daraus ausscheidenden gelben glimmerartigen Blättchen in siedendem Wasser, Fällen mit essigs. Bleioxyd, Zersetzen des Bleioxydsalzes mit Schwefelwasserstoff, Behandeln der in siedendem Wasser gelösten Säure mit Thierkohle, und Krystallisirenlassen. Für die bei 100° getrocknete Säure geben sie die Formel $C_{24}H_{20}O_{32}$, und suchen dieselbe durch Atomgewichtsbestimmungen aus Salzen zu unterstützen, die durch Lösen gleicher Aequivalente von Säure und essigs. Baryt oder Bleioxyd in Wasser, Abdampfen der Lösung und Auswaschen und Trocknen des Rückstandes dargestellt wurden; die in diesen Salzen enthaltene Säure habe dieselbe Zusammensetzung, wie die freie, bei 100° getrocknete. Bei Zusatz der Säure zu den Salzen alkalischer Erden gestehe die Flüssigkeit zu einer Gallerte. Einer sauren Reaction der s. g. Carmufelsäure wird nicht erwähnt.

Benzoësäure. Eine von Wittstock mit Erfolg ausgeführte Vorrichtung zur Darstellung der Benzoësäure aus Benzoë durch Sublimation hat Matekowitz (1) beschrieben.

Chancel (2) hat die analytischen Belege zu seinen früheren Angaben (3) über die Zersetzungsproducte des benzoës. Kalks durch trockne Destillation mitgetheilt, und einige neue Angaben hinzugefügt. Das eine dieser Zersetzungsproducte, *Benzophenon* $C_{26}H_{10}O_2$, wird am besten auf folgende Art dargestellt. Vollkommen getrockneter, mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichts an Aetzkalk gemengter benzoës. Kalk wird in einer eisernen Quecksilberflasche der trocknen Destillation unterworfen. Das roth gefärbte Destillat wird mit eingesenktem Thermometer nochmals destillirt. Zuerst

(1) Arch. Pharm. [2] LXVI, 276; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 264. — (2) Laur. u. Gerh. C. R. 1851, 85; J. pr. Chem. LIII, 252; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 285. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 325.

Benzoësäure.

geht viel Benzol über; der Siedepunkt steigt rasch bis 315°, und von da bis 325° geht fast reines Benzophenon über, welches bald erstarrt und durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Alkohol und Aether ganz rein erhalten wird. Es bildet dann farblose rhombische Prismen von 99°, die sechsflächig zugespitzt sind. Benzoës. Kalk giebt so $\frac{1}{4}$ seines Gewichts an reinem Benzophenon. Das Benzophenon giebt mit Kali-Kalk gegen 260° benzoës. Kali und etwa 40 pC. seines Gewichts an Benzol ($C_{26}H_{10}O_2 + KO, HO = KO, C_{14}H_5O_3 + C_{12}H_6$). Péligot's flüssiges *Benzon*, welchem die Formel $C_{26}H_{10}O_2$ oder $C_{13}H_5O$ gleichfalls beigelegt wurde, ist nach Chancel nur ein Gemenge von Benzophenon, Kohlenwasserstoffen, Bittermandelöl u. a. — Wird die vor dem Benzophenon übergehende Flüssigkeit fractionirt destillirt, so zeigt das bei 175 bis 185° Uebergehende einen starken Geruch nach Blausäure, herrührend davon, dafs bei der trocknen Destillation des benzoës. Kalks sich eine kleine Menge Bittermandelöl bildet. Die vor dem Benzophenon übergehende Flüssigkeit enthält zwei Kohlenwasserstoffe, die mit dem Naphtalin $C_{20}H_8$ isomer sind. Der eine krystallisirt in Nadeln, die bei 92° schmelzen; er läfst sich isoliren durch Auflösen jener Flüssigkeit in concentrirter Schwefelsäure, wo er sich fast sogleich in festem Zustand ausscheidet und nach dem Waschen mit Wasser und Pressen zwischen Fliefspapier durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol rein erhalten werden kann. Der andere Kohlenwasserstoff bildet Warzen, die bei 65° schmelzen und wie Rosen riechen; er entsteht in gröfserer Menge bei Zersetzung von benzoës. Ammoniak durch rothglühenden Baryt (1), und bei Destillation eines Gemenges von benzoës. Kali mit Kali-Kalk; bei letzterer Zersetzung erhält man ihn allein in Benzol gelöst, von welchem er bei Destillation im Was-

(1) Hierbei bildet sich auch Benzol, kein Benzonitryl (vgl. Jahresber. f. 1849, 326 f.).

serbad getrennt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden kann. Beide Kohlenwasserstoffe sind erst bei hoher Temperatur flüchtig.

Ameisensäure.

Redtenbacher (1) hatte Ameisensäure in faulendem Kiefernreisig gefunden, und die Bildung desselben als auf Veränderung des im Kiefernreisig enthaltenen Terpentinöls beruhend betrachtet. Nach J. Pauls (2) ist freie Ameisensäure auch in den frischen Tannen- und Fichtennadeln enthalten.

J. Chr. Heufser (3) hat die Krystallform mehrerer ameisens. Salze genau untersucht. — *Ameisens. Baryt* (BaO, C_2HO_3) krystallisirt rhombisch, mit den vorherrschenderen Formen $\infty P, \bar{P}\infty$ und $\breve{P}\infty$, auch $2\breve{P}\infty$ und $\infty\breve{P}\infty$, seltner mit $\infty\bar{P}\infty$; Verhältnifs der Brachydiagonale zur Makrodiagonale zur Hauptaxe = 0,76501 : 1 : 0,86377; $\infty P : \infty P = 105°10'$; $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty = 83°4'$, $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty = 98°22'$ an der Hauptaxe. Deutliche Spaltbarkeit parallel $\breve{P}\infty$. — *Ameisens. Bleioxyd* (PbO, C_2HO_3) krystallisirt (mit dem vorhergehenden Salz isomorph) rhombisch, mit den Flächen ∞P, $\bar{P}\infty$, $\breve{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$ und $0P$; Brachydiagonale zur Makrodiagonale zur Hauptaxe = 0,74176 : 1 : 0,84383; $\infty P : \infty P = 106°52'$; $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty = 82°38'$, und $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty = 99°41'$ an der Hauptaxe. Spaltbarkeit war nicht wahrzunehmen. — *Ameisens. Kalk* (CaO, C_2HO_3) krystallisirt gleichfalls rhombisch, mit den Flächen $P, \infty\breve{P}2, \infty\bar{P}\infty, \infty\breve{P}\infty$, $2P$; Brachydiagonale zur Makrodiagonale zur Hauptaxe = 0,75988 : 1 : 0,46713; $P : P$ in den Endkanten = 136°36′ und 121°46′; $\infty\breve{P}2 : \infty\breve{P}2 = 67°$ im brachydiagonalen Hauptschnitt. — *Ameisens. Strontian* (4) ($SrO, C_2HO_3 + 2HO$) krystallisirt auch rhombisch, mit den Flächen ∞P, $\breve{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$, $\frac{P}{2}$ und $\frac{2\breve{P}2}{2}$, welche beiden Hemiëdrien sich stets

(1) Ann. Ch. Pharm. XLVII, 148; Berzelius' Jahresber. XXIV, 586. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XXIII, 1. — (3) Pogg. Ann. LXXXIII, 37. — (4) Vgl. Pasteur im Jahresber. f. 1850, 393.

Ameisensäure.

auf entgegengesetzten Seiten finden, ohne dafs indefs ihr Auftreten an eine bestimmte Seite des Prismas gebunden wäre (es kommt $+\frac{P}{2}$ mit $-\frac{2\check{P}2}{2}$, und $-\frac{P}{2}$ mit $+\frac{2\check{P}2}{2}$ zusammen vor); Brachydiagonale zur Makrodiagonale zur Hauptaxe = 0,60761 : 1 : 0,59494; $\infty P : \infty P = 117^\circ 26'$; $\check{P}\infty : \check{P}\infty$ an der Hauptaxe = 118°30'. — *Ameisens. Manganoxydul* (MnO, C_2HO_3 + 2 HO) krystallisirt monoklinometrisch, mit den Flächen ∞P, 0 P, $\infty P\infty$, $(\infty P\infty)$, + P, — P, + 2 $P\infty$; + P : ∞P = 147°55', $\infty P : \infty P$ im orthodiagonalen Hauptschnitt = 105°18'. Genauere Messungen liefsen sich an dem mit diesem Salze isomorphen *Doppelsalze von ameisens. Manganoxydul und ameisens. Baryt* $\left(\begin{matrix}Mn\\Ba\end{matrix}\right\}O, C_2HO_3 + 2\,HO\Big)$ erhalten, welches aus einer Mischung der Lösungen beider einfachen Salze krystallisirt; es zeigt dieselben Flächen; Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 0,75979 : 1 : 0,91747, Neigung der beiden letzteren = 82°28'; $\infty P : \infty P$ im orthodiagonalen Hauptschnitt = 105°4', 0 P : + P = 120°20', 0 P : ∞P = 94°33', 0 P : + 2 $P\infty$ = 112°39', + P : + P = 93°11', — P : — P = 100°39'; deutliche Spaltbarkeit parallel ∞P. — Damit isomorph ist auch das *ameisens. Zinkoxyd* (ZnO, C_2HO_3 + 2 HO), welches die Flächen ∞P, 0 P, + P, + 2 $P\infty$, $\infty P\infty$ zeigte (1); Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 0,76527 : 1 : 0,93430, Neigung der beiden letzteren = 82°41'; $\infty P : \infty P$ = 104°32', 0 P : + P = 120°4', 0 P : ∞P = 94°28', 0 P : + 2 $P\infty$ = 112°14', + P : + P = 93°17'. Ein *Doppelsalz von ameisens. Zinkoxyd und ameisens. Baryt* $\left(\begin{matrix}Zn\\Ba\end{matrix}\right\}O, C_2HO_3 + 2\,HO\Big)$ zeigte hingegen triklinometrische Krystallform. — *Ameisens. Kupferoxyd* (CuO, C_2HO_3 + 4 HO) krystallisirt monoklinometrisch, mit den Flächen

(1) Auch das ameisens. Cadmiumoxyd (CdO, C_2HO_3 + 2HO) ist damit isomorph; vgl. H. Kopp's Elemente der Krystallographie, S. 310.

Ameisensäure. ∞P, 0P, +P, − P, (∞P∞); Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 0,99639 : 1 : 0,77112, Neigung der beiden letzteren = 78°55'; ∞P : ∞P im orthodiagonalen Hauptschnitt = 89°8', 0P : ∞P = 97°52', +P : +P = 114°31'; sehr deutliche Spaltbarkeit parallel 0P; Zwillinge sind häufig, deren Zusammensetzungsfläche parallel 0P ist. Damit isomorph sind die aus gemischten Lösungen krystallisirenden *Doppelsalze von ameisens. Kupferoxyd und ameisens. Baryt*, von welchen Heufser blaue Krystalle erhielt von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}Ba\\Cu\end{matrix}\right\}O$, C_2HO_3 + 4 HO, und hellgrüne, für deren Zusammensetzung er die Formel 2 (BaO, C_2HO_3) + 1 (CuO, C_2HO_3 + 4 HO) aufstellt; ebenso die *Doppelsalze von ameisens. Kupferoxyd und ameisens. Strontian*, von welchen Heufser bläulich-grüne Krystalle von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}Cu\\Sr\end{matrix}\right\}O$, C_2HO_3 + 4 HO erhielt, und hellblaue, deren Zusammensetzung er durch die Formel 2 (SrO, C_2HO_3 + 2 HO) + 1 (CuO, C_2HO_3 + 4 HO) ausdrückt.

Essigsäure. Nach Stenhouse (1) bildet sich bei der Gährung von *Fucus vesiculosus* und *Fucus nodosus* (etwas Kalk wurde dabei zugesetzt) Essigsäure, 1,15 bis 1,65 pC. wasserfreier Säure vom Gewicht der frischen Pflanze; die Gährung war bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 3 bis 4 Monaten, bei 32 bis 35° innerhalb 2 bis 3 Wochen vollendet; im ersteren Falle wurde weniger Essigsäure als im letzteren erhalten. Die gebildete Essigsäure enthielt eine geringe Menge Buttersäure. — Ebelmen (2) beobachtete, dafs Blei, welches mit oft befeuchtetem Holz an der Luft andauernd in Berührung war, sich theilweise in essigs. Bleioxyd verwandelt hatte.

(1) Phil. Mag. [4] I, 24; Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 311; J. pr. Chem. LII, 285. — (2) Ann. min. [4] XVIII, 27; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 105.

Essigsäure.

Berthelot (1) untersuchte die Zersetzung der Essigsäure bei dem Durchstreichen ihres Dampfes durch ein rothglühendes, mit Bimsstein gefülltes Porcellanrohr; die Zersetzungsproducte wurden möglichst in erkalteten und zum Theil mit Wasser, Salpetersäure oder Kali gefüllten, unter sich communicirenden Gefäfsen aufgefangen. Der gröfste Theil der Essigsäure erlitt keine Zersetzung. Unter den Zersetzungsproducten wurden constatirt Naphtalin, etwas Phenol, Benzol (welches durch die vorgeschlagene Salpetersäure zu Nitrobenzol wurde), Aceton, eine eigenthümlich scheinende gelblich-weifse feste Substanz, eine nach Moschus riechende bräunlich-rothe feste Substanz. Der Geruch der entweichenden Gase erinnerte an den nach Seefischen und war zugleich empyreumatisch; die Gase enthielten Kohlensäure.

Ueber die Bereitung von *Tinctura ferri acetici aetherea* hat Janssen (2) Mittheilungen gemacht.

Aus der schleimigen Flüssigkeit, welche sich bei Schütteln einer Lösung von essigs. Ammoniak mit frisch gefälltem, noch feuchtem Quecksilberoxyd bildet, erhielt Hirzel (3) Krystalle, die nach dem Lösen in kaltem Wasser bei freiwilligem Verdunsten wasserhelle rechtwinkelige Tafeln gaben, von der Zusammensetzung $NH_4O, C_4H_3O_3 + HgO$. Diese sind leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Weingeist, riechen nach Essigsäure und zersetzen sich allmälig an der Luft.

Propionsäure o. Metacetonsäure. Propion.

Morley (4) hat die dem Aceton entsprechende Verbindung, welche sich von der Propionsäure oder Metacetonsäure ableitet, untersucht. Für diese Verbindung, C_5H_5O oder $C_{10}H_{10}O_2$, hatte Chancel (5) die bei 84° siedende

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXIII, 295; Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 108; J. pr. Chem. LV, 76; im Ausz. Compt. rend. XXXIII, 210; Instit. 1851, 266; J. pharm. [3] XX, 354; Pharm. Centr. 1851, 861. — (2) Arch. Pharm. [2] LXVIII, 28. — (3) Zeitschr. Pharm. 1851, 2. — (4) Chem. Soc. Qu. J. IV, 1; Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 187; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 524; J. pr. Chem. LIII, 179; J. pharm. [3] XIX, 391. — (5) Compt. rend. XX, 1882; XXI, 908.

Propionsäure o. Metacetonsäure. Propion.

Substanz gehalten, welche Fremy (1) bei Einwirkung von Kalk auf Zucker, Stärkmehl und Gummi erhalten, als C_6H_5O betrachtet und als Metaceton bezeichnet hatte. Morley stellte die Verbindung durch trockene Destillation von propions. Baryt dar. Die Propionsäure war bereitet nach der von Frankland und Kolbe (2) angegebenen, von Brazier und Gossleth (3) für die Darstellung der Capronsäure etwas modificirten Methode, durch Zersetzen von Cyanäthyl mit einer alkoholischen Kalilösung (bei der Darstellung des Cyanäthyls durch Destillation von ätherschwefels. Kali mit Cyankalium bildeten sich aufser Cyanäthyl und schwefels. Kali auch unerträglich riechende Dämpfe, und eine hellgelbe amorphe Masse verdichtete sich, die mit Salzsäure behandelt den Geruch von Cyansäure entwickelte). Das so erhaltene propions. Kali wurde mit Schwefelsäure zersetzt und destillirt, die übergehende Propionsäure (deren Identität durch die Analyse des Silbersalzes constatirt wurde) mit kohlens. Baryt neutralisirt, und der propions. Baryt nach dem Trocknen der Destillation unterworfen. Die übergehende bräunliche Flüssigkeit gab nach dem Entwässern und Rectificiren das *Propion* als eine bei 100° constant siedende farblose oder blafsgelbe Flüssigkeit, leichter als Wasser und mit diesem nicht mischbar, in jedem Verhältnifs löslich in Alkohol und in Aether, leicht entzündlich und ohne Kohleausscheidung mit blasser blauer Farbe brennend, von der Zusammensetzung C_5H_5O oder $C_{10}H_{10}O_2$; sein Siedepunkt liegt genau zwischen dem des Acetons (56°) und dem des Butyrons (144°). Durch rauchende oder kochende Salpetersäure wird es oxydirt; es wird hierbei Propionsäure gebildet, während Nitropropionsäure und Essigsäure sich unter den Oxydationsproducten nicht auffinden liefsen.

(1) Ann. ch. phys. [2] LIX, 5; Berzelius' Jahresber. XVI, 282. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 552. — (3) Jahresber. f. 1850, 399.

Buttersäure.

Nach J. Pierre (1) verwandelt sich die möglichst entwässerte Buttersäure in einem geschlossenen Raume, welchen sie zu ¼ anfüllt, schon bei 220° vollständig in Dampf.

Valeriansäure.

Thirault (2) hat ausführlicher seine Ansicht dargelegt, dafs die Valeriansäure in der Baldrianwurzel nicht präexistire, sondern sich erst durch Oxydation des darin enthaltenen flüchtigen Oels bilde, welche Oxydation durch Anwesenheit von Wasser und ätzenden Alkalien befördert werde; er wiederholt seine frühere Vorschrift (3), die Wurzeln mit Aetzkalilösung zu kochen und die Masse unter öfterem Umrühren einen Monat lang stehen zu lassen, ehe man zur Ausscheidung der Säuren schreite. — Die Präexistenz des Valerianaöls in der Baldrianwurzel, welche geleugnet worden war (4), bestätigte Thirault durch den Nachweis, dafs allerdings reiner Aether aus der Wurzel Valerianaöl aufnehme.

Dessaignes (5) untersuchte die Einwirkung der Salpetersäure auf Valeriansäure. Nach 18tägigem Sieden von Valeriansäure mit Salpetersäurehydrat, so dafs die Dämpfe der ersteren condensirt wurden und zurückflossen und die Salpetersäure von Zeit zu Zeit ersetzt wurde, war der gröfste Theil der Valeriansäure noch unverändert; ein Theil nur war zersetzt. Unter den Zersetzungsproducten zeigt sich am reichlichsten die im Folgenden beschriebene Säure, mag natürliche Valeriansäure oder aus Amyloxydhydrat künstlich gebildete angewendet worden sein; bei der Anwendung der ersteren bildet sich zugleich eine andere zerfliefsliche Säure und eine neutrale krystallinische stickstoffhaltige, schwach campherartig riechende Substanz; bei der Anwendung der letzteren bildet sich auch ein campherartig riechendes, neutrales und stickstoffhaltiges Oel. — Die Mischung wird destillirt; mit der ersten Hälfte des Destil-

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXI, 127. — (2) J. pharm. [3] XIX, 28. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 556. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 725. — (5) Compt. rend. XXXIII, 164; Instit. 1851, 259; Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 374; J. pr. Chem. LIV, 60; Pharm. Centr. 1851, 841.

Valeriansäure.

lats geht ein farbloses saures Oel über, welches bei dem Waschen unter Volumverminderung neutral und je nach dem Ursprung der angewendeten Valeriansäure fest oder flüssig wird; bei Fortsetzung der Destillation bilden sich nochmals salpetrige Dämpfe; der Rückstand wird nun bis zu Syrupconsistenz bei gelinder Wärme abgedampft, und in ihm bilden sich dann mit der Zeit dünne Krystalle, die durch Auspressen und Umkrystallisiren gereinigt werden. Die so erhaltene reine Säure krystallisirt in rhombischen Tafeln, beginnt schon bei 100° zu sublimiren, obgleich ihr Siedepunkt viel höher liegt, löst sich leicht in siedendem, weniger in kaltem Wasser. Sie giebt ein lösliches, in dünnen Prismen krystallisirendes Bleioxydsalz; ein in Nadeln krystallisirendes Kalksalz; das Eisenoxydsalz ist ein dem bernsteins. Eisenoxyd ähnlicher Niederschlag; das Silberoxydsalz löst sich in siedendem Wasser und krystallisirt in feinen Prismen. Dessaignes fand in der im leeren Raume getrockneten Säure 40,93 pC. Kohlenstoff, 6,18 Wasserstoff, 10,12 Stickstoff; in dem bei 100° getrockneten Silbersalz 23,61 pC. Kohlenstoff, 3,63 Wasserstoff, 42,27 Silber. Er läfst es unentschieden, ob die Säure *Nitrovaleriansäure* $C_{10}H_9NO_8$ oder *Nitroangelicasäure* $C_{10}H_7NO_8$ sei; für das erstere sprechen die bei den Analysen gefundenen Zahlen, für das letztere die physikalischen Eigenschaften der Säure.

Oenanthsäure.

In dem Weine hatten Pelouze und Liebig (1) eine zusammengesetzte Aetherart entdeckt, für welche sie die Formel $C_{18}H_{18}O_3 = C_4H_5O, C_{14}H_{13}O_2$ aufstellten und die Dampfdichte 10,5 fanden, welche einer Condensation auf 2 Volume entspricht (2). Die in dieser Aetherart enthaltene Säure stellten sie im Hydratzustand dar und fanden die Zahlen der Analyse mit der Formel $C_{14}H_{14}O_3$ übereinstimmend; die Zusammensetzung der hieraus bei der De-

(1) Ann. Ch. Pharm. XIX, 241; Berzelius' Jahresber. XVII, 324. — — (2) In den Ann. Ch. Pharm. LXXX, 290 wird bemerkt, dafs jene Bestimmung nach dem neueren Ausdehnungscoëfficienten der Gase berechnet die Dampfdichte 9,8 ergiebt.

stillation sich bildenden Säure entsprach der wasserfreien Säure $C_{14}H_{13}O_3$.

Oenanthsäure.

Delffs (1) hat den Oenanthsäureäther und die darin enthaltene Säure untersucht, und hält letztere für identisch mit der Pelargonsäure $C_{18}H_{18}O_4$. Der durch Waschen mit kohlens. Natron und Wasser, Trocknen mittelst Chlorcalcium und wiederholtes Rectificiren gereinigte Aether zeigte das spec. Gew. 0,8725 bei 15°,5, und kochte constant bei 224° bei 332''' Barometerstand. Diese Eigenschaften stimmen mit den von Pelouze und Liebig für Oenanthäther und von Cahours (2) für Pelargonsäureäther angegebenen nahe überein. Die Zusammensetzung fand Delffs der Formel $C_{22}H_{22}O_4$ entsprechend, mit welcher Formel auch die Analysen von Pelouze und Liebig übereinstimmen (nach den Formeln $C_{22}H_{22}O_4$ und $C_{18}H_{18}O_3$ berechnet sich der Procentgehalt der einzelnen Bestandtheile nur wenig verschieden). Die Dampfdichte fand Delffs = 7,04; aus der Formel $C_{22}H_{22}O_4$ berechnet sie sich für eine Condensation auf 4 Volume = 6,45. — Mit der aus dieser Aetherart durch Aetzkali abgeschiedenen Säure stellte Delffs ein Silbersalz dar, welches die Zusammensetzung AgO, $C_{18}H_{17}O_3$ ergab, und ein Barytsalz, dessen Gehalt an Basis der Formel BaO, $C_{18}H_{17}O_3$ entsprach. Er macht noch darauf aufmerksam, dafs Pelouze's und Liebig's Analysen des Säurehydrates mit der Formel $C_{18}H_{18}O_4$ übereinstimmen, nach welcher auch wieder sich fast dieselbe procentische Zusammensetzung berechnet, wie nach der von Pelouze und Liebig angenommenen $C_{14}H_{14}O_3$. Er hält hiernach den s. g. Oenanthäther für Pelargonsäureäther, die Oenanthsäure für identisch mit der Pelargonsäure. Die hauptsächlichste Verschiedenheit der Oenanthsäure, welche Pelouze und Liebig untersuchten, von der Pelargon-

(1) Pogg. Ann. LXXXIV, 505; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 290; Pharm. Centr. 1852, 93; Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 328; Chem. Gaz. 1852, 141. — (2) Jahresber. f. 1850, 401.

Oenanthsäure. säure hat Delffs, aus Mangel an Material, unerörtert gelassen, dafs nämlich die erstere bei der Destillation theilweise zu Wasser und einer Säure von höherem Schmelzpunkt und beträchtlich gröfserem Kohlenstoffgehalte zerfällt, während nach Cahours die Pelargonsäure unzersetzt überdestillirt.

Caprinsäure. Rowney (1) hat eine Untersuchung über die Caprinsäure und einige ihrer Salze ausgeführt. Er stellte diese Säure aus dem Fuselöl aus schottischen Brennereien dar. Bei der Destillation desselben ging zuerst Wasser, Alkohol und Amyloxydhydrat über, dann Amyloxydhydrat, und nun blieb in der Retorte ein dunkel gefärbter öliger Rückstand von unangenehmem Geruch. Derselbe war unlöslich in Wasser und selbst in siedendem kohlens. Kali; er löste sich erst bei dem Kochen oder bei mehrtägigem Digeriren mit concentrirtem Aetzkali, wobei Amyloxydhydrat sich verflüchtigte. Auf Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure zu der erkalteten alkalischen Lösung schied sich eine dunkle ölige Masse aus, die durch Filtration getrennt und ausgewaschen wurde; sie wurde in verdünntem Ammoniak gelöst, die Lösung mit Chlorbaryum gefällt, und der mit kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag aus siedendem Wasser wiederholt umkrystallisirt (die Mutterlauge enthielt aufser Caprinsäure noch eine geringe Quantität einer anderen öligen, nicht näher zu bestimmenden Säure an Baryt gebunden). Dieses Barytsalz wurde durch Kochen mit kohlens. Natron zersetzt, und aus der Flüssigkeit die Caprinsäure mittelst verdünnter Schwefelsäure fast farblos und in fester Form ausgeschieden. Zur weiteren Reinigung wurde sie wiederholt in Alkohol gelöst und Wasser zu der Lösung gesetzt, wobei die Säure allmälig sich in Nadeln abscheidet. Die reine Säure ist weifs und krystallinisch, von schwachem Geruch, leicht

(1) Edinb. Phil. Trans. XX, Part II, 219; Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 236; J. pr. Chem. LIV, 211; im Ausz. Chem. Soc. Qu. J. IV, 372; Chem. Gaz. 1852, 32; Pharm. Centr. 1851, 950.

löslich in kaltem Alkohol und Aether, aus welchen Lösungen sie durch Concentration nicht krystallisirt, unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser, aus welcher letztern Lösung sie sich bei dem Erkalten in Schuppen ausscheidet. Bei dem Kochen mit concentrirter Salpetersäure löst sie sich ohne Zersetzung und wird durch Wasser aus dieser Lösung wieder gefällt. Sie ist specifisch leichter als Wasser, beginnt bei 27°,2 zu schmelzen und erstarrt bei dieser Temperatur. Die im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknete Säure ergab die Zusammensetzung $C_{20}H_{20}O_4$. — Das *Silbersalz*, AgO, $C_{20}H_{19}O_3$, aus schwach ammoniakalischer Lösung von Caprinsäure durch salpeters. Silberoxyd gefällt, ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser, aus dem es sich beim Erkalten in Nadeln ausscheidet; es ist leichter löslich in siedendem Alkohol, allein unter dunkler Färbung, leicht löslich in Ammoniak; im feuchten Zustand schwärzt es sich schnell am Licht, trocken nicht. — Das *Barytsalz*, bei 100° getrocknet BaO, $C_{20}H_{19}O_3$, hat, wie auch die anderen Salze der Caprinsäure mit alkalischen Erden und Silberoxyd, die Eigenschaft, getrocknet von Wasser nicht benetzt und gelöst zu werden; nach dem Befeuchten mit Alkohol werden diese Salze wieder in siedendem Wasser löslich. — Das Kalk- und das Magnesiasalz sind dem Barytsalz ähnlich, aber leichter löslich; das Natronsalz ist leicht löslich und nicht krystallisirbar; das Kupferoxyd- und das Bleioxydsalz sind unlöslich in Wasser, ersteres ist löslich in Ammoniak, letzteres schwach löslich in siedendem Alkohol. — Das *caprins. Aethyloxyd*, durch Einleiten von salzs. Gas in eine alkoholische Lösung von Caprinsäure gebildet, ist eine ölige Flüssigkeit von 0,862 spec. Gew., unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Durch längere Einwirkung von starker Ammoniakflüssigkeit wird es zu *Capramid*, welches in farblosen glänzenden Schuppen krystallisirt, noch unter 100° schmilzt, in Alkohol leicht löslich ist, und die Zusammensetzung $C_{20}H_{21}NO_2$ besitzt.

Caprinsäure.

Spindelbaumöl.

In dem Oel der Samen des Spindelbaums (*Evonymus europaeus*) hatte Riederer (1) eine flüchtige Säure gefunden; Schweizer (2) hat hierüber Untersuchungen angestellt. Das frisch ausgepreſste Oel ist dicklich, in dünnen Schichten hellgelb, riecht wie Repsöl, schmeckt bitter und hintennach kratzend, und erstarrt bei — 12 bis 15°, wobei sich auch Farbstoff ausscheidet, der bei dem Schmelzen des Oels zum Theil in rothen Körnern ungelöst zurückbleibt. Warmes Wasser wird bei dem Schütteln mit dem Oel bitter schmeckend, ohne sich zu färben oder saure Reaction anzunehmen. In Weingeist löst sich das Oel schwer, die Lösung reagirt deutlich sauer. Eine Lösung des Oels in einer Mischung von Alkohol und Aether giebt mit weingeistiger Lösung von essigs. Bleioxyd keine Fällung. — Das Oel giebt mit Kali eine gelbe Seife, aus welcher Salzsäure Oelsäure und Margarinsäure ausscheidet. Durch Zersetzen der Unterlauge von dieser Seife durch verdünnte Schwefelsäure. Destilliren und Behandeln des Destillats mit Aether, oder durch Abdampfen der mit Schwefelsäure neutralisirten Unterlauge, Zusatz von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und Schütteln mit Aether wird die flüchtige Säure in ätherischer Lösung erhalten. Bei dem Verdunsten derselben bleibt eine sauer riechende und schmeckende ölartige Flüssigkeit, die als eine Mischung von Essigsäure und Benzoësäure nachgewiesen wurde; in Berührung mit wenig Wasser scheidet sich die meiste Benzoësäure krystallinisch aus. Nach Schweizer's Ansicht ist die Essigsäure in dem Spindelbaumöl an Glyceryloxyd gebunden, die Benzoësäure hingegen in freiem Zustand gelöst enthalten.

Ricinusöl.

Nach J. Bouis (3) bildet sich bei Einwirkung von alkoholischer oder wässeriger Ammoniakflüssigkeit auf Ri-

(1) Repert. Pharm. [1] XLIV, 1; Berzelius' Jahresber. XIV, 292. — (2) J. pr. Chem. LIII, 437; Repert. Pharm. [3] IX, 182; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 288; Pharm. Centr. 1851, 641. — (3) Compt. rend. XXXIII, 141; Arch. ph. nat. XVIII, 158; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 303; J. pr. Chem. LIV, 46; Pharm. Centr. 1851, 796. In der Mittheilung, welche im

cinusöl allmälig eine feste weifse Verbindung, welche warzenförmig krystallisirt, bei 66° schmilzt, in Wasser unlöslich, in Alkohol und in Aether löslich ist. Diese Verbindung ist das *Ricinolamid*, $C_{36}H_{35}NO_4$, ricinöls. Ammoniak *minus* Wasser. Durch Einwirkung der Säuren zerfällt es schon in der Kälte zu Ricinölsäure $C_{36}H_{34}O_6$ (1) und Ammoniak. Dieselbe Zersetzung wird durch concentrirtes Kali, aber erst in der Hitze, bewirkt; hierbei indefs findet auch immer noch eine secundäre Zersetzung der ausgeschiedenen Ricinölsäure statt. Das Aetzkali wirkt, nachdem es Wasser verloren hat, erst bei dem Schmelzen auf das Ricinolamid ein; dann bildet sich auch eine flüchtige Flüssigkeit (*Caprylalkohol*; $C_{16}H_{18}O_2$), Wasserstoffgas entwickelt sich, und die rückständige Masse giebt, mit Wasser behandelt und mit Salzsäure zersetzt, ein Gemenge von flüssiger Ricinölsäure und fester, bei 127° schmelzender *Fettsäure* $C_{20}H_{18}O_8$. Die Bildung von Caprylalkohol, Fettsäure und Wasserstoff aus der Ricinölsäure erklärt sich nach dem Schema $C_{36}H_{34}O_6 + 2\,(KO, HO) = 2\,KO,\, C_{20}H_{16}O_6 + C_{16}H_{18}O_2 + 2\,H$. Fettsäure und Caprylalkohol bilden sich auch bei Destillation der Ricinölsäure oder des ricinöls. Kalis mit sehr concentrirtem Aetzkali, und auch bei Einwirkung von Aetzkali auf Ricinusöl; die Menge des hierbei sich bildenden Caprylalkohols beträgt etwa ⅛ von dem Gewicht des angewendeten Ricinusöls.

Der *Caprylalkohol* $C_{16}H_{18}O_2$ ist eine farblose, ölartige, brennbare Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure, von angenehmem aromatischem Geruch, vom spec. Gew. 0,823 bei 19°; er siedet

Instit. 1851, 257 f. über Bouis' Untersuchungen erschienen ist, sind einzelne Angaben wesentlich von den obigen verschieden. Was oben als Caprylalkohol $C_{16}H_{18}O_2$ beschrieben ist, wäre hiernach *Oenanthylalkohol* $C_{14}H_{16}O_2$; der Kohlenwasserstoff, dem oben die Formel $C_{16}H_{16}$ beigelegt wird, wäre hiernach $C_{14}H_{14}$ und hätte die beobachtete Dampfdichte 3,40, die berechnete 3,38. — (1) Dieselbe Formel für die Ricinölsäure hatten Svanberg u. Kolmodin aufgestellt (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 564).

Ricinusöl. ohne Zersetzung bei 180° bei 760mm Barometerstand. Die Dampfdichte wurde = 4,50 gefunden; für eine Condensation auf 4 Volume berechnet sich 4,49. — Schwefelsäure bildet damit eine Säure, deren Kalk- und Barytsalz in Wasser löslich und krystallisirbar sind. In der Hitze bildet sich durch Einwirkung der Schwefelsäure ein Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{16}$, dessen Dampfdichte = 3,90 gefunden wurde (für eine Condensation auf 4 Volume berechnet sich 3,86); dieser ist eine brennbare Flüssigkeit, leichter als Wasser, und siedet bei 125°. — Geschmolzenes Chlorzink bildet mit Caprylalkohol vorzugsweise diesen Kohlenwasserstoff (gefundene Dampfdichte = 3,82), aber neben demselben noch andere damit isomere, weniger flüchtige Kohlenwasserstoffe. — Chlorcalcium löst sich in Caprylalkohol, und bildet damit eine Verbindung, welche krystallisirbar ist und durch Erhitzen oder auf Zusatz von Wasser in ihre Bestandtheile zerfällt. — Salpetersäure wirkt je nach dem Grade der Verdünnung auf den Caprylalkohol verschieden ein; mit verdünnter Säure liefs sich der Caprylalkohol ganz zu einer flüchtigen flüssigen Säure umwandeln; bei längerer Einwirkung der Säure entstanden Pimelinsäure, Lipinsäure, Bernsteinsäure und Buttersäure. — Mit Essigsäure und mit Salzsäure bildet der Caprylalkohol aromatisch riechende Aetherarten. — Bei dem Erhitzen des Caprylalkohols mit Aetzkalk entwickelt sich Wasserstoff und gasförmige Kohlenwasserstoffe werden gebildet. Kali-Kalk oder Natron-Kalk wirkt erst über 250° auf den Caprylalkohol ein, Wasserstoffgas entwickelt sich, und eine flüchtige Säure bleibt mit dem Alkali verbunden.

Heintz (1) hat mehrere Fette untersucht, mit Anwendung der von ihm zur Scheidung fetter Säuren unter einander empfohlenen Methode, die Lösung des Säurege-

(1) Pogg. Ann. LXXXIV, 221. 238; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1851, 484; J. pr. Chem. LIII, 443; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 293; Pharm. Centr. 1851, 645; Instit. 1852, 63.

menges in siedendem Alkohol mit einer heifsen alkoholischen Lösung von so viel essigs. Bleioxyd zu versetzen, dafs bei dem Abkühlen nur etwa die Hälfte der fetten Säuren gefällt wird, wo dann von den Bestandtheilen des Säuregemenges einzelne vorzugsweise in dem Niederschlag enthalten sind, andere vorzugsweise in der Flüssigkeit bleiben.

Stearin Stearin — aus Hammeltalg durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether, bis der Schmelzpunkt bei 62° constant blieb, dargestellt — ergab 76,74 pC. Kohlenstoff und 12,42 Wasserstoff. Die daraus abgeschiedene fette Säure schmolz bei 64° und konnte durch fractionirte Fällung mit essigs. Bleioxyd in zwei Portionen getheilt werden, deren eine bei 56°, die andere (aus dem Bleiniederschlag abgeschiedene) bei 67° schmolz. Nach Heintz ist das bei 61 bis 62° schmelzende, s. g. reine Stearin ein Gemenge zweier oder mehrerer Glycerin enthaltender Fette.

Cetin. Durch wiederholtes Umkrystallisiren von Wallrath aus Aether stellte Heintz Cetin dar, welches bei 53°,5 schmolz (nach früheren Angaben für den Schmelzpunkt des Cetins liegt dieser bei 49 bis 49°,5), und 80,03 pC. Kohlenstoff und 13,25 Wasserstoff enthielt. Bei 49° schmelzendes Cetin gab bei der Verseifung (die durch kochende alkoholische Kalilösung leicht bewirkt wird) keine merkliche Spur von Glycerin; die von dem Aethal getrennte fette Säure erwies sich bei der fractionirten Fällung mit essigs. Bleioxyd als ein Gemenge, sofern in dem Bleiniederschlag eine bei 54°, in der überstehenden Flüssigkeit eine bei 45°,5 schmelzende Säure enthalten war. Auch das s. g. reine Cetin betrachtet Heintz hiernach als ein Gemenge von mindestens zwei Aethal enthaltenden Fetten.

Menschenfett. Das Menschenfett enthält nach Heintz's Untersuchungen vier feste fette Säuren. Das Gemenge fetter Säuren, wie es durch Zersetzung der aus Menschenfett bereiteten Seife mittelst Salzsäure erhalten wird, wurde für sich ausgeprefst, in wenig Alkohol heifs gelöst, durch Erkalten wieder zum Erstarren gebracht, abermals ausgeprefst, und

Menschenfett. dies wiederholt bis der Rückstand keine Oelsäure mehr enthielt. Dieser Rückstand wurde durch fractionirte Fällung mit essigs. Bleioxyd in vier verschiedene Säuren zerlegt. — Die erste, mit Bleioxyd verbunden am leichtesten niederfallende, wurde nur in sehr geringer Menge erhalten; sie krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in kleinen Blättchen, schmilzt bei 69° und erstarrt eigenthümlich schuppig krystallinisch; nach Heintz ist sie wahrscheinlich $C_{36}H_{36}O_4$ und identisch mit der von Francis (1) in den Kokkelskörnern entdeckten *Stearophansäure*. — Die zweite Säure, welche nächst der eben erwähnten am leichtesten mit Bleioxyd verbunden niederfällt, nennt Heintz *Anthropinsäure;* auch sie wurde nur in geringer Menge erhalten. Sie krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in breiten perlmutterglänzenden Blättchen, schmilzt bei 56 bis 56°,2, und erstarrt beim Erkalten blätterig krystallinisch. Die alkoholischen Lösungen ihrer Alkalisalze erstarren beim Erkalten gallertartig. Die Zusammensetzung dieser Säure liefs sich nicht mit Sicherheit feststellen; Heintz's Analysen stimmen für die freie Säure mit der Formel $C_{34}H_{32}O_4$, für das Silbersalz mit AgO, $C_{34}H_{31}O_3$, für das bei 100° getrocknete Barytsalz mit BaO, $C_{34}H_{31}O_3 + HO$; er betrachtet diese Säure als vielleicht mit der durch Luck (2) aus dem Oel von *Madia sativa* dargestellten Madiasäure übereinstimmend. — Die dritte Säure ist *Margarinsäure* $C_{34}H_{34}O_4$. — Die vierte Säure, welche aus der kochenden Lösung durch essigs. Bleioxyd am spätesten niedergeschlagen wird und im Menschenfett in der gröfsten Menge enthalten zu sein scheint, ist nach Heintz $C_{32}H_{32}O_4$ und identisch mit der *Palmitinsäure;* sie schmilzt bei 62° und erstarrt beim Erkalten undeutlich (anscheinend blättrig) krystallinisch (nadelförmig erstarrt sie bei Beimischung einer geringen Menge Margarinsäure). Aus der alkoholischen Lösung

(1) Ann. Ch. Pharm. XLII, 254; Berzelius' Jahresber. XXIII, 398. — (2) Ann. Ch. Pharm. LIV, 124.

scheidet sie sich in weifsen Schüppchen ab. Mit der Palmitinsäure ist nach Heintz auch die von Varrentrapp(1) durch Einwirkung von schmelzendem Kali auf Oelsäure erhaltene Säure (Olidinsäure) identisch. Menschenfett.

Der flüssige Theil des Menschenfetts besteht nach Heintz im Wesentlichen aus Oleïn, dem aber eine geringe Menge eines andern flüssigen Fetts beigemengt ist, dessen Säure ein von dem öls. Baryt dadurch unterschiedenes Barytsalz bildet, dafs letzteres in Alkohol schwerer, in Aether leichter löslich ist, und mehr Baryt (27 bis 28 pC.) enthält. Das aus der Säure des flüssigen Theils des Menschenfetts nach Gottlieb's (2) Methode dargestellte Barytsalz hinterliefs nach dem Ausziehen mit Aether reinen öls. Baryt, BaO, $C_{36}H_{33}O_{3}$.

Endlich fand Heintz noch, dafs bei längerem Aufbewahren von Menschenfett in lose verstopften Gefäfsen eine allmälige Zersetzung des Glycerins und Freiwerden von fetten Säuren eintritt. Diese sind schwerer löslich im flüssigen Fett, und es erklärt sich aus diesem Freiwerden solcher Säuren die Erscheinung, dafs der im Winter nach längerem Verweilen bei 0° vom ausgeschiedenen festen Fett getrennte flüssige Theil des Menschenfetts im nächsten Winter bei derselben niedrigen Temperatur wiederum festes Fett abscheidet.

Thierfett. Lassaigne (3) theilt Beobachtungen darüber mit, dafs der Schmelzpunkt und die Zusammensetzung des Fetts desselben Thiers an verschiedenen Orten verschieden ist.

Glycerin. Riegel (4) empfiehlt zur Darstellung des Glycerins, die bei der Seifenfabrikation gewonnene alkalische Mutterlauge vorsichtig mit Schwefelsäure zu neutralisiren, den Ueberschufs der letzteren durch Digestion mit kohlens. Baryt zu entfernen, das Filtrat zu Syrupdicke abzudampfen

(1) Ann. Ch. Pharm. XXXV, 210; Berzelius' Jahresber. XXI, 303. — (2) Ann. Ch. Pharm. LVII, 33. — (3) J. chim. méd. [3] VII, 266; Pharm. Centr. 1851, 701. — (4) Jahrb. pr. Pharm. XXI, Heft 3; Arch. Pharm. [2] LXVII, 199.

Glycerin. und mehrere Tage lang mit Alkohol zu digeriren, die von dem ausgeschiedenen schwefels. Natron getrennte alkoholische Flüssigkeit mit Blutkohle zu entfärben und zu Syrupconsistenz zu bringen, nochmals mit starkem Weingeist auszuziehen und die filtrirte Lösung im Wasserbad abzudampfen. — Jahn (1) fand bei Versuchen mit Glycerin, das bei Bereitung von Bleipflaster erhalten worden war, im Wesentlichen die Angaben über die Eigenschaften desselben bestätigt; bei dem Kochen desselben mit schwefels. Kupferoxyd erhielt er Ausscheidung von Kupferoxydhydrat, aber nicht von metallischem Kupfer.

Fettsäure. Rowney (2) hat die Einwirkung von Ammoniak auf Fettsäureäther untersucht, und Amidverbindungen erhalten, welche aufser Zweifel stellen, dafs die Fettsäure eine zweibasische Säure und ihre Formel $C_{20}H_{16}O_8 = 2\,HO, C_{20}H_{16}O_6$ zu schreiben ist. Fettsäureäther (erhalten durch Einleiten von salzs. Gas in eine alkoholische Lösung von Fettsäure und Zusatz von Wasser, wo sich der Aether als eine ölige, angenehm riechende, in kaltem Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit ausscheidet) wurde mit starker Ammoniakflüssigkeit in einem verschlossenen Gefäfse digeriren lassen; nach mehrwöchentlicher Digestion schied sich eine körnige Substanz aus, welche durch Waschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde und *Fettsäureamid (Sebamid)*, bei 100° getrocknet $C_{20}H_{20}N_2O_4$ (= $2\,NH_4O, C_{20}H_{16}O_6 - 4HO$), war; dieses ist unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in siedendem Wasser, wenig löslich in kaltem, sehr leicht löslich in siedendem Alkohol, und scheidet sich aus letzterer Lösung in harten, aus mikroscopischen Nadeln bestehenden Körnern ab. Seine Lösungen reagiren neutral; es ist in verdünntem Ammoniak unlöslich; kalte Aetzkalilösung wirkt darauf nicht ein, aber beim Kochen entweicht Ammoniak. — Aus

(1) Arch. Pharm. [2] LXVIII, 37; Pharm. Centr. 1851, 927. — (2) Chem. Soc. Qu. J. IV, 334; Chem. Gaz. 1852, 44; Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 123; J. pr. Chem. LV, 325.

der Flüssigkeit, in welcher sich das Fettsäureamid gebildet hatte, scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure ein Niederschlag ab, welcher durch Lösen in verdünntem Ammoniak (wobei noch vorhandenes Fettsäureamid ungelöst bleibt), Fällen des Filtrats mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurde. Er ist *Fettaminsäure (Sebaminsäure)*, $C_{20}H_{19}NO_6$ (= NH_4O, HO, $C_{20}H_{16}O_6$ − 2 HO). Diese scheidet sich aus der wässerigen Lösung in Körnern ab, die dem Fettsäureamid ähnlich sehen; sie löst sich leicht in Alkohol und in siedendem Wasser; ihre Lösung reagirt sauer. Sie löst sich leicht in verdünntem Ammoniak; ihre ammoniakalische Lösung giebt mit salpeters. Silberoxyd und mit essigs. Bleioxyd Niederschläge. Beim Kochen mit Aetzkali entwickelt sie Ammoniak. — Der auf die angegebene Art erhaltene Fettsäureäther mufs ein Gemenge von neutralem Aether und von saurem (Aetherfettsäure) sein, wonach sich die Bildung des Fettsäureamids und der Fettaminsäure durch die Gleichungen erklären :

Fettsäure.

$$2\ C_4H_5O,\ C_{20}H_{16}O_6 + 2\ NH_3 = C_{20}H_{20}N_2O_4 + 2\ C_4H_6O_2$$
$$C_4H_5O,\ HO,\ C_{20}H_{16}O_6 + NH_3 = C_{20}H_{19}NO_6 + C_4H_6O_2.$$

Harnsäure.

Landerer (1) empfiehlt zur Darstellung von Harnsäure aus Vogel-Excrementen, dieselben mit einer Lösung von 2 Borax in 150 Wasser auszukochen, das Filtrat mit Salzsäure zu zersetzen und die Harnsäure auskrystallisiren zu lassen.

Uroxansäure.

Städeler (2) hat ein neues Zersetzungsproduct der Harnsäure untersucht. Die Harnsäure verhält sich selbst bei längerem Kochen mit concentrirter Salzsäure fast ganz indifferent. Auch von caustischem Kali wird sie nur sehr langsam angegriffen. Bei tagelangem Erhitzen einer Lösung

(1) J. pharm. [3] XIX, 439; schon Wetzlar und Böttger hatten dies Verfahren angegeben (L. Gmelin's Handb. der Chemie, 4. Aufl. V, 517). — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 286; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 604; J. pr. Chem. LIV, 32; Chem. Gaz. 1851, 301; J. pharm. [3] XX, 306; Instit. 1851, 286; ferner (Berichtigung der Berechnung des Stickstoffgehalts und der Formeln) Ann. Ch. Pharm. LXXX, 119; Pharm. Centr. 1851, 902; Chem. Gaz. 1852, 31.

Uroxansäure. derselben in überschüssiger, ziemlich concentrirter Kalilösung bis nahe zum Sieden, wobei das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt wurde, fand zwar fortwährend geringe Ammoniakentwicklung statt, aber selbst nach acht Tagen war die gröfste Menge der Harnsäure noch unverändert. Als die Lösung unverschlossen stehen blieb, schied sich durch Anziehen von Kohlensäure bald saures harns. Kali als weifses Pulver ab, und nach etwa 4 Wochen bildeten sich sehr langsam tafelförmige, glänzende Krystalle unter allmäligem Verschwinden des harns. Salzes. Diese Krystalle sind das Kalisalz einer neuen Säure, der *Uroxansäure*; in der Mutterlauge war noch das Kalisalz einer eigenthümlichen Säure (die sich auf Zusatz von Schwefelsäure als weifses Krystallpulver abschied, in Salpetersäure wie die Harnsäure unter Gasentwicklung auflöste, aber bei dem Verdampfen der Lösung oder bei Befeuchtung des Rückstandes mit kohlens. Ammoniak keine rothe Färbung gab, auch in Ammoniak löslich war), ferner Oxalsäure, Ameisensäure, Lantanursäure und Harnstoff. Aus einer erwärmten, mäfsig verdünnten Lösung des Kalisalzes scheidet sich die Uroxansäure auf Zusatz verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure manchmal in farblosen mikroscopischen Tetraëdern ab, sonst in kurzen Prismen; sie löst sich wenig in kaltem Wasser, in siedendem reichlicher, aber unter Zersetzung und Kohlensäureentwicklung; sie ist unlöslich in Alkohol. Die im leeren Raume getrocknete Säure giebt etwas über 100° etwas Wasser ab und es entwickelt sich Kohlensäure; bei stärkerem Erhitzen schmilzt sie zu brauner Flüssigkeit, giebt Ammmoniak, ein ölförmiges, beim Erkalten erstarrendes Destillat und wahrscheinlich auch Cyanammonium, unter Hinterlassung eines geringen kohligen Rückstandes. Durch starke Salpetersäure wird sie in der Kälte nicht verändert; beim Erhitzen löst sie sich ohne Gasentwicklung, und beim Erkalten entstehen Krystalle, wahrscheinlich ein Oxydationsproduct. Die Zusammensetzung der im leeren Raume getrockneten

Uroxansäure (1) ist 2 HO, $C_{10}H_8N_4O_{10}$; ihre Entstehung aus der Harnsäure und die Bildung der Nebenproducte erklärt Städeler durch die Gleichungen :

Uroxansäure.

$$\underset{\text{Harnsäure}}{2\ HO,\ C_{10}H_2N_4O_4} + 6\ HO = \underset{\text{Uroxansäure}}{2\ HO,\ C_{10}H_8N_4O_{10}}$$

$$\underset{\text{Uroxansäure}}{2\ HO,\ C_{10}H_8N_4O_{10}} + HO = \underset{\text{Harnstoff}}{C_2H_4N_2O_2} + \underset{\text{Lantanursäure}}{HO,\ C_6H_4N_2O_6} + \underset{\text{Ameisensäure}}{HO,\ C_2HO_3}$$

Die zugleich gebildete Oxalsäure betrachtet er als das Product einer weiteren Zersetzung. — Das Kalisalz bildet Tafeln von 97° und 83°, löst sich ziemlich leicht in Wasser, nicht in Alkohol; über Chlorcalcium getrocknet sind die Krystalle 2 KO, $C_{10}H_8N_4O_{10}$ + 6 HO, das Krystallwasser entweicht bei 100°. Die Säure löst sich leicht in verdünntem Ammoniak, und auf Zusatz von Alkohol scheidet sich das Ammoniaksalz in kleinen vierseitigen Tafeln aus. Nach der Vermischung der ammoniakalischen Lösung dieses Salzes mit Chlorbaryum oder Chlorcalcium und Alkohol scheidet sich das Barytsalz in Flocken, die bald zu feinen Nadeln werden, das Kalksalz allmälig in vierseitigen Tafeln aus. Das Bleioxydsalz, aus dem Kalisalz und salpeters. Bleioxyd dargestellt, scheidet sich in zarten atlasglänzenden Schuppen ab, ist unlöslich in Wasser, bei 100° getrocknet 2 PbO, $C_{10}H_8N_4O_{10}$; krystallisirt enthält es noch 1 Aeq. Wasser. — Bei anhaltendem Erhitzen der Uroxansäure auf 130° verliert sie bis zu 34,8 pC. an Gewicht; es bleibt ein schwach gelblicher, hygroscopischer Körper (2), dessen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt mit dem der wasserfreien Uroxansäure ($C_{10}H_8N_4O_{10}$) übereinstimmte, der aber wahrscheinlich ein Gemenge war.

Hippursäure.

Hutstein (3) empfiehlt zur Reinigung der Hippursäure, 1 Pfund der rohen frisch gepreſsten Säure in gleichviel kaltem Wasser zu vertheilen, 4 Unzen Salpetersäure von 1,30 spec. Gew. unter Umrühren zuzusetzen, nach 24

(1) Städeler betrachtete sie zuerst als nach der Formel 2HO, $C_{10}H_7N_3O_{12}$ zusammengesetzt. — (2) Städeler bezeichnete diesen zuerst als *Uroxil*, und betrachtete ihn als nach der Formel $C_8H_7N_3O_8$ zusammengesetzt. — (3) Arch. Pharm. [2] LXVI, 274.

Hippursäure. Stunden zu filtriren und die Säure auszuwaschen; in der so von Farbstoff befreiten Säure fand er keine Benzoësäure; sie wird dann aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Er fand es bestätigt, dafs bei angestrengterer Arbeit von Pferden in dem Harn derselben nur Benzoësäure enthalten ist.

Nitrohippursäure. Bertagnini (1) hat seine nach einem früher erschienenen Auszug schon im vorigen Jahresberichte (S. 581) erwähnten Untersuchungen über die Nitrohippursäure jetzt vollständiger mitgetheilt. Die Nitrobenzoësäure erleidet innerlich genommen (6 Grm. derselben können täglich während mehrerer Tage ohne Schaden genossen werden) bei ihrem Durchgang in den Harn eine entsprechende Veränderung wie die Benzoësäure; sie wird zu Nitrohippursäure. Der (stark sauer reagirende) bei gelinder Wärme eingedampfte Harn scheidet weder beim Stehen noch auf Zusatz von Salzsäure eine krystallisirte organische Substanz aus, aber aus dem mit Salzsäure versetzten eingedampften Harn zieht Aether Nitrohippursäure aus, welche beim Verdunsten der ätherischen Lösung in kleinen braunen Warzen sich ausscheidet, während Chlornatrium und Harnstoff noch aufgelöst bleiben. Die unreine Säure wird durch Auspressen, Umkrystallisiren aus wenig siedendem Wasser, Kochen mit Kalkmilch und Ausscheiden aus dem Kalksalz mittelst Salzsäure gereinigt; sie verliert bei 140° Nichts an Gewicht und hat die Zusammensetzung $C_{18}H_8N_2O_{10}$ = $C_{18}H_8(NO_4)NO_6$. Bei lange fortgesetztem Kochen mit starker Salzsäure zerfällt sie, der Hippursäure entsprechend, zu Nitrobenzoësäure und Glycocoll. Diese Säure bildet sich auch durch Einwirkung einer Mischung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure auf Hippursäure; am besten löst man 1 Theil Hippursäure in 4 Theilen kalter rauchender Salpetersäure, setzt allmälig (unter Vermeidung von Erwärmung) ein dem der Salpetersäure gleiches Volum Schwefelsäure zu, verdünnt nach 2 Stunden (unter Vermei-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 100; im Ausz. J. Pharm. [3] XX, 71.

Nitrohippursäure.

dung von Erwärmung) mit dem dreifachen Volum Wasser und läfst 12 Stunden lang ruhig stehen, wo sich die Nitrohippursäure (etwa das halbe Gewicht der angewendeten Hippursäure) in schönen Nadeln ausgeschieden hat; eine weitere Menge derselben setzt sich aus der Flüssigkeit noch ab, wenn man diese mit kohlens. Natron bis zur anfangenden Trübung versetzt und dann stehen läfst. Die reine Säure braucht 271 Theile Wasser von 23° zur Lösung, unreine weniger; sie löst sich leicht in siedendem Wasser oder in solchem, welches gewöhnlich - phosphors. Natron enthält; sie löst sich leicht in Weingeist und in Aether. Beim Erhitzen der Nitrohippursäure mit concentrirtem Aetzkali zeigt sich gelblich-braune Färbung und Entwickelung von Ammoniak, später Entwickelung von Wasserstoff und purpurne Färbung. Die Säure schmilzt bei 150 bis 160° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt; über 160° färbt sich die Säure röthlich und erstarrt dann nicht mehr, ohne indefs gänzlich zersetzt zu sein. Bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein, unter Sublimation von Nitrobenzoësäure und Entwickelung eines an den des Zimmtöls erinnernden Geruchs. Denselben Geruch besitzt eine bei Destillation von 1 Theil Säure mit 4 Theilen Kalk unter Ammoniakentwickelung übergehende röthliche ölartige Substanz (Nitrobenzol liefs sich in dieser nicht auffinden). Bei dem Einleiten von Stickoxydgas in eine Lösung von Nitrohippursäure in concentrirter Salpetersäure tritt Gasentwickelung ein, und aus der Flüssigkeit erhielt Bertagnini eine kleine Menge einer krystallisirbaren, anscheinend von der Nitrohippursäure verschiedenen Säure. Die wässerige Lösung der Nitrohippursäure wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert, die mit überschüssigem Ammoniak versetzte aber färbt sich rothgelb und bei Neutralisation mit Schwefelsäure scheidet sich viel Schwefel ab.

Die Nitrohippursäure bildet Salze, die im Allgemeinen leicht krystallisiren, alle in Wasser und fast alle

Nitrohippursäure. in Weingeist löslich sind, und grofse Neigung haben, in concentrisch geordneten Nadeln zu krystallisiren. Enthalten diese Salze Krystallwasser, so verlieren sie es bei 100 bis 110° vollständig; sie zersetzen sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung und Entwicklung des erwähnten aromatischen Geruchs. Bertagnini stellte dar das Kalisalz, das Natronsalz, das Ammoniaksalz, das Kalksalz (krystallisirt $CaO,C_{18}H_7N_2O_9 + 3 HO$), das Barytsalz, das Magnesiasalz, das Eisenoxydsalz (gelbe, in heifsem Wasser lösliche Flocken, die nicht krystallisirt erhalten wurden), das Kupferoxydsalz (aus concentrirten Lösungen von nitrohippurs. Alkali und schwefels. Kupferoxyd als hellblauer Niederschlag gefällt; aus Weingeist umkrystallisirt ist das Salz $CuO, C_{18}H_7N_2O_9 + 5 HO$), das Zinkoxydsalz (die Lösungen von Kalksalz und Chlorzink geben es in allmälig sich ausscheidenden nadelförmigen Krystallen, die 6 Aeq. Wasser enthalten), das Bleioxydsalz (siedende Lösungen vom Kalksalz und von salpeters. Bleioxyd geben einen Niederschlag, der ursprünglich wasserfrei zu sein scheint; kalte einen krystallinischen Niederschlag, welcher 5 Aeq. Wasser enthält), und das Silberoxydsalz (aus der Mischung verdünnter Lösungen vom Kalksalz und von salpeters. Silberoxyd krystallisirt es allmälig in wasserfreien Nadeln; concentrirte Lösungen geben einen käsigen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag).

Zersetzungsproducte der Hippursäure. Socoloff und Strecker (1) haben einige aus der Hippursäure entstehende Producte untersucht. Nach einer Betrachtung der bisher über die Constitution der Hippursäure aufgestellten Ansichten finden sie es als dem Verhalten derselben am entsprechendsten, die Hippursäure $C_{18}H_9NO_6$ als eine Amidverbindung der gepaarten Säure $C_{18}H_8O_8$ zu betrachten, welche letztere Strecker schon

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXX, 17; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 3; Chem. Gaz. 1852, 81; Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 282; J. pharm. [3] XXI, 287; Arch. ph. nat. XIX, 230.

Zersetzungsproducte der Hippursäure.

früher (1) durch Einwirkung von Stickoxydgas auf die in concentrirter Salpetersäure gelöste Hippursäure dargestellt hatte, und die Socoloff und Strecker jetzt als *Benzoglycolsäure* bezeichnen. Hippursäure (für deren Darstellung sie es vortheilhaft fanden, den Pferdeharn mit Kalkmilch nur kurze Zeit sieden zu lassen, ihn dann zu coliren, mit Salzsäure sorgfältig zu neutralisiren, nun kochend einzuengen und dann aus der erkalteten Flüssigkeit die Hippursäure mittelst Salzsäure abzuscheiden) wird durch eine Lösung von salpetrigs. Kali selbst beim Kochen nicht zersetzt; auch nicht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine Lösung von Hippursäure in concentrirter Schwefelsäure. Bei Einwirkung eines Stromes von salpetriger Säure auf eine warme wässerige Lösung von Hippursäure, welche gepulverte Hippursäure suspendirt enthält, findet aber Zersetzung unter Entwickelung von Stickstoff statt. Die beste Art, das Zersetzungsproduct (welches durch Salpetersäure in der Hitze zersetzt wird) zu erhalten, ist folgende. Die lufttrockene Hippursäure wird mit käuflicher Salpetersäure zu einem dünnen Brei zerrieben, damit ein hoher Glascylinder zur Hälfte gefüllt, und Stickoxydgas eingeleitet; es entwickelt sich Stickgas, die Flüssigkeit wird klar; das Einleiten des Stickoxydgases wird fortgesetzt, bis die Flüssigkeit deutlich grün geworden ist. Schon während des Durchleitens von Stickoxydgas scheidet sich aus der klaren Lösung ein Theil der gebildeten Benzoglycolsäure ab, die Hauptmenge derselben aber erst auf Zusatz von Wasser. Die durch Filtriren von der Flüssigkeit (2) getrennte und

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 584. — (2) In dieser ist noch etwas Benzoglycolsäure gelöst, welche so gewonnen wird, daſs man die salpetersäurehaltige Flüssigkeit mit kohlens. Kali genau neutralisirt, kochend einengt, den Salpeter wiederholt auskrystallisiren läſst, und die letzte Mutterlauge mit concentrirter Salpetersäure versetzt. Die so ausgeschiedenen Krystalle enthalten gewöhnlich neben Benzoglycolsäure ziemlich viel Benzoësäure; die eine Hälfte des Gemenges wird mit Kalk genau neutralisirt, die andere Hälfte zugesetzt, die Mischung zur Trockne verdampft, aus dem Rückstand die Benzoësäure (die als schwächere Säure frei bleibt) mit Aether ausgezogen, wo benzoglycols. Kalk zurückbleibt.

Zersetzungs-producte der Hippursäure. durch Waschen mit möglichst kaltem Wasser von Salpetersäure befreite Benzoglycolsäure ist noch schwach gelblich gefärbt; sie wird in Wasser vertheilt mit Kalkmilch neutralisirt, wobei der anfangs dünne Brei bald zu einer festen Masse gesteht; das Kalksalz wird durch Erwärmen wieder gelöst, und aus dem Filtrat krystallisirt es in langen feinen Nadeln, die nach Abwaschen mit wenig kaltem Wasser und starkem Auspressen vollkommen weifs sind (die Mutterlauge giebt bei weiterem Verdunsten noch mehr Kalksalz, zuletzt gelb gefärbtes, welches nur mittelst Thierkohle rein erhalten werden kann und gewöhnlich etwas benzoës. Kalk beigemengt enthält). Aus der Lösung des Kalksalzes in Wasser scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure die Benzoglycolsäure als leichtes weifses krystallinisches Pulver ab; wird das Kalksalz in Alkohol gelöst und Schwefelsäure zugesetzt, so scheidet sich die Benzoglycolsäure bei freiwilligem Verdunsten des Filtrats in flachen Prismen von 37°40′ und 142°20′ ab. Letztere sind $C_{18}H_8O_8$ (die Abwesenheit von Stickstoff in der Säure und ihren Salzen wurde besonders constatirt), sie verlieren bei 100° Nichts an Gewicht, scheinen aber bei längerem Verweilen in dieser Temperatur, namentlich bei feuchter Luft, allmälig zersetzt zu werden. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol und in Aether, sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in heifsem; in einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser erhitzt schmilzt sie zu ölartigen Tropfen. Für sich erhitzt schmilzt sie und erstarrt wieder krystallinisch; stärker erhitzt giebt sie zum Husten reizende Dämpfe, worunter Benzoësäure, und einen geringen kohligen Rückstand. Ihre Entstehung aus Hippursäure erklärt sich durch die Gleichung $C_{18}H_9NO_6 + NO_3 = C_{18}H_8O_8 + HO + 2\,N$. Sie ist einbasisch wie die Hippursäure, die sich doch als die Aminsäure der ersteren Säure betrachten läfst.

Die Salze der Benzoglycolsäure sind meistens in Wasser löslich, viele auch in Alkohol; aus der wässerigen Lösung der meisten Salze scheiden stärkere Säuren, selbst

Essigsäure, die Benzoglycolsäure in kleinen Krystallen ab. Das Kalisalz ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, krystallisirt beim Erkalten der heifsgesättigten Lösung in dünnen Tafeln, bei freiwilligem Verdunsten der Lösung bildet es blumenkohlartige Massen. Das Natronsalz krystallisirt viel leichter als das vorhergehende, beim Abkühlen der heifs gesättigten Lösung in rhombischen Tafeln NaO, $C_{18}H_7O_7 + 6\,HO$; das Krystallwasser entweicht bei 100°. Das Ammoniaksalz verliert beim Abdampfen Ammoniak. Das Kalksalz krystallisirt in feinen Nadeln; es löst sich in 42,32 Theilen Wasser von 11°, in 7,54 Theilen siedenden Wassers; es bildet sehr leicht übersättigte Lösungen; die Krystalle sind CaO, $C_{18}H_7O_7 + HO$, das Krystallwasser entweicht nicht bei 100° sondern erst bei 120°. Auch das Barytsalz krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln; es enthält 2 Aeq. Krystallwasser, die es bei 100° verliert. Das Magnesiasalz bildet feine Nadeln. Lösungen von benzoglycols. Kalk und Eisenchlorid geben einen in Wasser unlöslichen fleischrothen unkrystallinischen Niederschlag, lufttrocken $2\,Fe_2O_3$, $3\,C_{18}H_7O_7 + 28\,HO$, bei 100° wasserfrei. Aus der Mischung der siedenden Lösung des Kalksalzes mit Chlorzink krystallisirt beim Erkalten das Zinkoxydsalz in farblosen langen dünnen Nadeln, welche 4 Aeq. Wasser enthalten, die bei 100° weggehen. Das Kupferoxydsalz krystallisirt nach dem Zusatz von salpeters. Kupferoxyd zu der siedenden Lösung des Kalksalzes in blauen rhombischen Tafeln, die sich in kaltem Wasser sehr schwer lösen, bei dem Erwärmen mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser ein grünes Pulver geben, und bei 100° grün und undurchsichtig werden. Eine kalte Lösung des Kalksalzes giebt mit einfach-essigs. Bleioxyd einen käsigen Niederschlag, der sich in kaltem Wasser schwer löst, beim Erhitzen damit zuerst schmilzt, dann sich löst und beim Erkalten wieder abscheidet. Bei dem freiwilligen Verdunsten der Lösung dieses Niederschlages in vielem kaltem Wasser scheiden sich zuerst krystallinische halb-

Zersetzungsproducte der Hippursäure.

Zersetzungsproducte der Hippursäure.

kugelförmige Massen aus, 3 PbO, 2 $C_{18}H_7O_7$ + 3 HO (bei 100° schmilzt dieses Salz, auch nach Verlust des Krystallwassers), dann zarte Nadeln PbO, $C_{18}H_7O_7$ (bei 100° schmilzt dieses Salz theilweise, und erleidet allmälig Zersetzung). Eine kalte Lösung von benzoglycols. Kalk giebt mit basischessigs. Bleioxyd einen flockigen Niederschlag, der in siedendem Wasser nicht schmilzt und sich nur wenig in Wasser löst; aus der Lösung in kaltem Wasser scheiden sich nach einigen Tagen Krystalle ab, 6 PbO, $C_{18}H_7O_7$ + 2 HO. Die Niederschläge von benzoglycols. Kalk mit essigs. Bleisalzen sind stets Gemenge verschiedener basischer Bleisalze. Das Silbersalz wurde dargestellt durch Fällen einer neutralen Lösung von benzoglycols. Ammoniak mit salpeters. Silberoxyd und Umkrystallisiren aus siedendem Wasser; es bildet feine weiſse Krystalle, lufttrocken AgO, $C_{18}H_7O_7$, welche sich im feuchten Zustand leicht am Sonnenlicht schwärzen. Nach Einwirkung von salzs. Gas auf eine alkoholische Lösung des Kalksalzes schied Wasser eine ölige Flüssigkeit ab, die indeſs fast nur Benzoëäther war.

Bei dem Kochen der wässerigen Lösung, schneller mit verdünnten Säuren, wird die Benzoglycolsäure zersetzt; die vollständige Zersetzung dauert lange Zeit. Bei tagelangem Sieden der Benzoglycolsäure mit Wasser und etwas verdünnter Schwefelsäure, wobei das verdampfende Wasser öfters ersetzt wurde, verflüchtigte sich mit den Wasserdämpfen viele Benzoësäure; nach dem Concentriren der Flüssigkeit krystallisirte noch viel von derselben aus. Die Mutterlauge wurde mit kohlens. Baryt neutralisirt; aus dem zu Syrupconsistenz eingedampften Filtrat schieden sich nach einigen Tagen weiſse krystallinische Krusten eines neuen Barytsalzes aus. Dieses schmilzt beim Erhitzen zu klarer Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt; seine Zusammensetzung ist BaO, $C_4H_3O_5$. Die Säure dieses Salzes, $C_4H_4O_6$, ist die, als deren Amidverbindung man das Glycocoll betrachten kann, und welche Laurent deſshalb *Glycolsäure* genannt hatte; sie ist übrigens ver-

Zersetzungsproducte der Hippursäure.

schieden von der durch Horsford bei Oxydation des Glycocolls erhaltenen Säure, welche Laurent für Glycolsäure gehalten hatte (1). — Nach Ausfällung des Baryts aus der Lösung des Barytsalzes durch verdünnte Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrats im Wasserbad blieb die Glycolsäure als Syrup zurück, der sich in Aether vollständig löste; die ätherische Lösung hinterliefs beim Verdunsten im Wasserbad die Glycolsäure wieder als dünnen, nicht krystallisirenden Syrup. Diese Säure mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs, schmeckt stark sauer, giebt mit keinem Metallsalze einen Niederschlag. Sie verhält sich der Milchsäure höchst ähnlich, unterscheidet sich indefs von dieser dadurch, dafs sie mit essigs. Bleioxyd versetzt auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak einen weifsen flockigen Niederschlag giebt. Das Zinkoxydsalz bildet Krusten kleiner durchsichtiger Säulen ZnO, $C_4H_3O_5 + 2 HO$, bei 100° wird es wasserfrei; 100 Theile bei 20° gesättigter wässeriger Lösung enthalten 2,94 wasserfreies Salz. Das Silberoxydsalz läfst sich nicht darstellen.

Die Glycolsäure entsteht auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Glycocoll ($C_4H_5NO_4 + NO_3 = C_4H_4O_6 + HO + 2 N$). Glycocoll in wässeriger Lösung wird durch salpetrige Säure unter Entwickelung von Stickgas zersetzt; wird die Flüssigkeit abgedampft, so wird die Glycolsäure durch die aus der salpetrigen Säure entstandene Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt; schüttelt man hingegen die Flüssigkeit mit Aether, so nimmt dieser Glycolsäure auf.

Socoloff und Strecker glauben, dafs sich die Benzoglycolsäure aus Benzoësäure und Glycolsäure darstellen lasse ($C_{14}H_6O_4 + C_4H_4O_6 = C_{18}H_8O_8 + 2 HO$); Mangel an Glycolsäure verhinderte den Versuch zur Bestätigung dieser Ansicht. Mit der der Glycolsäure homologen Milchsäure gelang indessen der Versuch. Ein Gemenge von Milchsäure und Benzoësäure, auf 180° erhitzt bis sich kein

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 845.

Zersetzungsproducte der Hippursäure.

Wasserdampf mehr entwickelte, hinterliefs einen beim Erkalten harzartig erstarrenden Rückstand. Dieser wurde in Wasser unter Zusatz von Kali gelöst, und die warme Lösung so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, als beim Erkalten Benzoësäure krystallisirte und bis die sich ausscheidenden Krystalle eine andere Form zeigten. Bei diesem Punkte wurde filtrirt, und das Filtrat kalt mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wo ein reichlicher Niederschlag entstand, der beim Kochen mit Wasser zuerst schmolz, in vielem Wasser sich löste und beim Erkalten sich theils in Tropfen theils in Krystallen ausschied. Die aus Aether umkrystallisirte Säure gab mit Ammoniak neutralisirt und mit Silberlösung gefällt ein Salz, dessen Silbergehalt der Formel $AgO, C_{20}H_9O_7$ nahe entsprach. Die Entstehung der Säure dieses Salzes, welche Socoloff und Strecker *Benzomilchsäure* nennen, erklärt sich nach der Gleichung $C_{14}H_6O_4 + C_6H_6O_6 = C_{20}H_{10}O_8 + 2\,HO$.

Pikrinsäure.

Dumoulin (1) hat einige Angaben über Pikrinsäure und ihre Darstellung aus Palmharz gemacht, auf welche wir nicht näher einzugehen brauchen.

Nitropopulinsäure.

Stenhouse (2) hat die Einwirkung der Salpetersäure auf verschiedene Pflanzen untersucht. Werden Zweige von *Populus balsamifera* Willd. mit Wasser ausgekocht, der zu Extractconsistenz eingedampfte dunkelbraune Auszug 24 Stunden lang mit verdünnter Salpetersäure erwärmt (es entwickeln sich salpetrige Dämpfe und ein aromatisches Oel von angenehmem Geruch; bis zum Kochen darf nicht erwärmt werden), die Flüssigkeit auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, der Rückstand in vielem heifsem Wasser gelöst und die nach dem Erkalten durch ein Tuch filtrirte Lösung nach dem Concentriren im Wasserbad und dem Erkalten genau mit kohlens. Kali (wovon ein Ueberschufs

(1) Instit. 1851, 491; Compt. rend. XXXII, 879. — (2) Phil. Trans. f. 1851, Part II, 413; Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 1; im Ausz. Chem. Soc. Qu. J. IV, 213; Pharm. Centr. 1851, 433.

Nitropopulinsäure.

zu vermeiden ist) neutralisirt, so bildet sich ein gelber, beim Stehen zunehmender Niederschlag, welcher aus pikrins. Kali und dem Kalisalz einer neuen Säure, der *Nitropopulinsäure*, besteht; in der Mutterlauge ist viel oxals. und salpeters. Kali. Der von der Mutterlauge getrennte, mit etwas kaltem Wasser gewaschene und ausgeprefste Niederschlag wird mit etwas verdünnter Lösung von kohlens. Kali zerrieben, wobei sich das nitropopulins. Kali schon in der Kälte leicht löst, während pikrins. Kali ungelöst bleibt; aus der filtrirten Lösung wird durch Zusatz von Salzsäure das nitropopulins. Kali als krystallinisches Pulver gefällt, welches zur vollständigen Befreiung von Pikrinsäure nochmals dieser Behandlung mit kohlens. Kali und Salzsäure unterworfen und dann wiederholt unter Zusatz von Thierkohle aus heifsem Wasser umkrystallisirt wird. Aus dem so gereinigten, hell-citrongelben nitropopulins. Kali wird die Säure durch Kochen mit überschüssiger Salzsäure abgeschieden; sie krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit in gelben Nadeln, die zur Befreiung von einer gelben Verunreinigung noch einmal in verdünnter Salzsäure gelöst und wiederholt aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt werden. Die reine Populinsäure bildet farblose Krystalle (sie mufs schnell von der Mutterlauge befreit und im leeren Raume getrocknet werden, sie färbt sich an der Luft bald gelb), bei langsamem Verdunsten der wässerigen Lösung harte Prismen, beim schnellen Erkalten der heifsen Lösung seideartige Nadeln. Sie ist leichtlöslich in Wasser zu blafsgelber Lösung (Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure vermindert die Löslichkeit und die gelbe Färbung), noch leichter in Weingeist. Bei dem Kochen von verdünnter Salzsäure mit überschüssiger Nitropopulinsäure schmilzt letztere zu einem gelblichen, krystallinisch erstarrenden Oel. In erwärmter Schwefelsäure löst sich die Nitropopulinsäure ohne Zersetzung; durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird sie zu Pikrinsäure; bei dem Kochen mit Salzsäure und chlors. Kali zersetzt

Nitropopulinsäure.

sie sich unter Bildung von Chloranil; durch eine Lösung von Chlorkalk wird sie selbst bei Erwärmung bis fast zum Sieden nicht verändert, erst nach einigem Sieden findet Einwirkung statt und unter plötzlichem Aufbrausen entwickelt sich Chlorpikrin. Stenhouse hebt hervor, dafs letzteres Verhalten, welches auch die Anilsäure (Indigsäure) (1) und Chrysamminsäure zeigen, diese Säuren leicht von Pikrinsäure und Styphninsäure (Oxypikrinsäure) unterscheiden lasse, welche letzteren schon in der Kälte oder bei schwachem Erwärmen mit Chlorkalklösung Chlorpikrin entwickeln. Es kann nach ihm zur weiteren Unterscheidung dieser Säuren dienen, dafs das nitropopulins. Kali in kaltem Wasser schwerlöslich und in alkalischen Flüssigkeiten leichtlöslich ist, das pikrins., chrysammins. und styphnins. Kali hingegen weniger löslich in alkalischem als in reinem Wasser, das anils. Kali (welches sich in alkalischer Flüssigkeit gleichfalls leicht löst) aber leichter löslich in kaltem Wasser ist und durch Säuren viel schneller zersetzt wird, als das nitropopulins. Kali. Die Nitropopulinsäure schmeckt zuerst stark sauer, dann adstringirend und zuletzt bitter; ihre Lösungen färben die Haut gelb. Bei mäfsigem Erhitzen der Säure in einer Retorte sublimirt sie krystallinisch; auf Platinblech erhitzt verbrennt sie mit heller Flamme; ihre Salze explodiren beim Erhitzen. Mit Eisenchlorid bringt sie dunkelrothe, mit Eisenchlorür gelbe Färbung hervor. Die an der Luft getrocknete Nitropopulinsäure ist HO, $C_{14}H_3N_2O_{13}$ + 2 HO (beim Trocknen im leeren Raume entweichen die 2 Aeq. Krystallwasser). Das Kalisalz, kleine citrongelbe prismatische Krystalle, ist im leeren Raum oder bei 100° getrocknet KO, $C_{14}H_3N_2O_{13}$; das Natronsalz bildet kleine spiefsige Krystalle, die im leeren Raum getrocknet gleichfalls wasserfrei sind. Das Silbersalz,

(1) Stenhouse erinnert, dafs seine frühern Angaben über die Einwirkung des Chlorkalks auf Anilsäure (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 538; f. 1849, 329) hiernach zu berichtigen sind.

Nitropopulinsäure.

durch Lösen von Silberoxyd in heifser wässeriger Nitropopulinsäure bereitet, bildet kleine körnige Krystalle, bei 100° getrocknet AgO, $C_{14}H_8N_2O_{12}$. Das neutrale Barytsalz, bei 100° getrocknet BaO, $C_{14}H_3N_2O_{12}$, wird erhalten, indem man zu einer heifsen wässerigen Lösung der Säure eine heifse Lösung von Aetzbaryt setzt, so lange der anfangs entstehende Niederschlag sich beim Umschütteln wieder löst, und bildet beim Erkalten des Filtrats kleine körnige Krystalle; bei dem vollständigen Ausfällen einer heifsen Lösung von Nitropopulinsäure mit Aetzbaryt entsteht ein aus kleinen Krystallen bestehender, in heifsem Wasser nur wenig löslicher Niederschlag, im leeren Raum oder bei 100° getrocknet 2 BaO, $C_{14}H_3N_2O_{13}$. Das neutrale und das basische Bleioxydsalz sind unlösliche pulverige Niederschläge.

Bei gleicher Behandlung, wie oben angegeben, lieferten die Zweige von *Populus nigra* Nitropopulinsäure und viel Pikrinsäure. *Salix Russelliana* ergab nur Oxalsäure und Pikrinsäure, ebenso *Cytisus laburnum*, *Swietenia mahagoni*, *Pyrus malus*, *Crataegus oxyacantha*, *Ribes nigrum*, *Betula alnus*, *Ulex europaeus*, *Calluna vulgaris*, die Wurzel von *Curcuma longa*, der Samenextract von *Bixa orellana*, *Sambucus nigra*, *Cytisus scoparius (Spartium scoparium L.)*. Die Extracte von *Quercus robur* und *Betula alba* gaben nur Oxalsäure.

Organische Basen. Chinin.

Vermischt man, nach Hinterberger (1), die alkoholischen Auflösungen von salzs. Chinin und Quecksilberchlorid, so entsteht ein körnig krystallinischer, in kaltem Alkohol, wie auch in Aether und Wasser sehr schwerlöslicher Niederschlag, der nach der Formel $C_{20}H_{12}NO_2$, HCl, HgCl zusammengesetzt ist.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 201; Wien. Acad. Ber. VI, 104 (1851, Januar); J. pr. Chem. LIII, 426; Pharm. Centr. 1851, 280.

Chinin. Verdunstet man, nach Arppe (1), eine Auflösung von Chinin in saurem weins. Kali, so schiefst ein Gemenge von saurem weins. Kali und einem krystallinischen Chininsalz, aber kein Doppelsalz, an. Neutralisirt man die chininhaltige Lösung mit Kali, so erhält man zuerst feine Nadeln von weins. Chinin, dann saures Kalisalz und zuletzt neutrales weins. Kali. Das neutrale weins. Chinin erhält man leicht durch Vermischen von schwefels. Chinin mit neutralem weinsaurem Kali, wo ein krystallinisches Pulver niederfällt, von neutraler Reaction, in Wasser schwerlöslich, ohne Zersetzung schmelzbar. Es scheint wasserfrei zu sein, sofern es bei 130 bis 145° nur 1,5 pC. Wasser verlor. Arppe fand darin, durch Ausfällung mittelst Kali, 79 pC. Chinin; das Salz ist demnach entweder = 4 $C_{20}H_{12}NO_2$, 2 HO, $C_8H_4O_{10}$ (mit 81,2 pC. Base) oder = 2 $C_{38}H_{22}N_2O_4$, 2 HO, $C_8H_4O_{10}$ (mit 80,5 pC. Chinin). — Eine neutrale Auflösung von Chinin in Weinsäure liefert durch Verdunsten eine gummiähnliche Masse; bei überschüssiger Säure krystallisirt ein saures, äufserst leicht lösliches Salz, dessen Lösung blau und roth opalisirt.

Cinchonin. Für das in gleicher Weise, wie das entsprechende Chininsalz (S. 465), dargestellte Cinchonin-Quecksilberchlorid fand Hinterberger (2) die Formel $C_{38}H_{22}N_2O_2$, 2 HCl, 2 HgCl. Das Salz bildet kleine Krystallnadeln, die fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether sind, aber ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, erwärmtem wässerigem Weingeist und in kalter concentrirter Salzsäure. — Nach späteren Versuchen von Hinterberger (3) enthält indessen dieses Cinchonin-Quecksilberchlorid das Salz des von Hlasiwetz (4) im käuflichen Cinchonin aufgefundenen Cinchotins beigemengt.

(1) J. pr. Chem. LIII, 331; Pharm. Centr. 1851, 820. — (2) In der S. 465 angef. Abhandl. — (3) Wien. Acad. Ber. VII, 432 (1851, October); Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 311; J. pr. Chem. LVI, 144. — (4) Jahresber. f. 1850, 420.

Cinchonin. Durch directe Behandlung von Cinchonin mit Weinsäure erhält man, nach Arppe (1), nur eine gummiartige Salzmasse; durch Neutralisiren von saurem weins. Kali mit der Base bilden sich aber grofse büschelförmige Krystallnadeln, die sich nur schwierig in Wasser lösen und ihr Krystallwasser (4,6 pC.) bei 100 bis 120° verlieren. Aus ihrer Lösung wird durch Kali das Cinchonin vollkommen ausgefällt. Das Salz ist entweder = 4 $C_{20}H_{12}NO$, 2 HO, $C_8H_4O_{10}$ + 4 HO oder = 2 $C_{38}H_{22}N_2O_2$, 2 HO, $C_8H_4O_{10}$ + 4 HO.

Cinchotin. Hirschberg (2) erinnert an von ihm bei der Bereitung des Cinchonins im Grofsen gemachte Erfahrungen, wonach er, neben schwefels. Cinchonin, bei der zweiten Krystallisation grofse demantglänzende, viel schwerere Krystalle erhielt, die beim Trocknen im Kerne undurchsichtig wurden. Er glaubt hiernach die von Hlasiwetz (3) erwähnte und *Cinchotin* genannte Base in Händen gehabt zu haben. Vielleicht war es auch Chinidin.

Morphin. H. Hirzel (4) empfiehlt zur Reinigung des Morphins, das unreine Präparat in heifsem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure aufzulösen, und die gefärbte Flüssigkeit dann mit einem gröfseren Ueberschufs an Salzsäure zu vermischen, wo das salzs. Morphin krystallinisch abgeschieden wird. Man prefst aus, löst sodann in heifsem Wasser, unter Zusatz von ⅓ des Volums an Alkohol, und versetzt mit Ammoniak, wo das Morphin in glimmerartigen Blättchen gefällt wird, die man derselben Operation noch mehrmals unterwirft, bis das Präparat weifs ist.

Roder (5) beschreibt zur Darstellung von Morphin ein Verfahren (Entfärben des wässerigen Opiumauszugs mit Zinnchlorür und Fällen des Morphins mit Ammoniak), welches

(1) In der S. 466 angef. Abhandl. — (2) Pharm. Centr. 1851, 175. — (3) Jahresber. f. 1850, 420. — (4) Zeitschr. Pharm. 1851, 6. — (5) Aus den Mitth. des Schweizer Apothekervereins II. Jahrg., 88, in Pharm. Centr. 1851, 368.

Morphin. im Wesentlichen mit dem früheren von Wittstock (1) übereinkommt.

Vermischt man, nach Hinterberger (2), eine wässerige Lösung von salzs. Morphin mit Quecksilberchlorid im Ueberschufs, so erhält man einen reichlichen krystallinischen Niederschlag, und aus dem Filtrat scheiden sich nach längerer Zeit seideglänzende Krystallbüschel derselben Verbindung aus. Sie ist in kaltem Wasser, Weingeist oder Aether sehr schwer löslich; ihre Auflösung in concentrirter Salzsäure liefert beim Stehen über Aetzkalk bisweilen grofse, glasglänzende Krystalle. Durch die Analyse fand Hinterberger die Formel $C_{34}H_{19}NO_6$, HCl, 4 HgCl.

Vermischt man, nach Arppe (3), eine Auflösung von saurem weins. Kali mit Morphin bis zur Neutralisation, so scheidet sich anfangs saures weins. Kali, sodann warzenähnliche Krystalle von weins. Morphin und zuletzt neutrales weins. Kali aus. Durch Digestion von Morphin mit Weinsäure bis zur neutralen Reaction erhält man dieselben warzenförmigen Krystallgruppen, die aus concentrisch zusammengewachsenen Nadeln bestehen. Sie verwittern schon bei 20°, verlieren aber den ganzen Krystallwassergehalt (6,8 pC.) erst bei 130°. Das Salz hat, nach Arppe's Wasserbestimmung, die Formel 2 $C_{34}H_{19}NO_6$, 2 HO, $C_8H_4O_{10}$ + 6 HO. Es ist löslich in Wasser und in Alkohol; die wässerige Lösung wird weder von ätzenden noch von kohlens. Alkalien gefällt und von Chlorcalcium erst auf Zusatz von Aetzkali, aber nicht von Ammoniak. Erhitzt man das Salz auf 130 bis 140°, so zeigt es noch eine Stunde nach der Abkühlung fortdauernde electrische Polarität, sofern kleine Körnchen des zu einem weifsen Mehl zerfallenen Salzes allmälig zollweit herausgeschleudert werden. Bei wiederholtem Erhitzen zeigt sich dieselbe Erscheinung, wiewohl schwächer. — Das saure weins. Morphin

(1) Handbuch der Pharm. von Geiger u. Liebig, 5. Aufl., 1190. — (2) In der S. 465 angef. Abhandl. — (3) In der S. 466 angef. Abhandl.

Morphin.

ist schwerlöslicher als das neutrale Salz und krystallisirt leicht, beim langsamen Verdunsten einer Auflösung von gleichen Aequivalenten Morphin und Weinsäure, in 2 bis 3 Linien langen, büschelförmig neben einander stehenden, platten rectangulären Prismen. Das Salz verliert ohne Zersetzung, die etwas unter 140° stattfindet, nur etwa 2 pC. Wasser; das lufttrockene Salz hat die Formel $C_{34}H_{19}NO_6$, HO, HO, $C_8H_4O_{10}$ + HO.

Narcotin.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von Th. Wertheim (1) enthält das Opium neben dem gewöhnlichen Narcotin noch zwei andere mit demselben homologe organische Basen, welche in ihren Eigenschaften einander sehr ähnlich sind und auch in derselben Weise wie das gewöhnliche Narcotin aus dem Opium gewonnen werden. Mit Kalihydrat bei 200° behandelt, liefern sie die homologen Basen Methyl-, Aethyl- und Propylamin, wefshalb Wertheim dafür die Namen Methyl-, Aethyl- und Propylnarcotin vorschlägt. — Hinterberger (2) hat nun noch das Anfangsglied dieser Narcotinreihe aufgefunden und durch die Analyse des Quecksilberdoppelsalzes die Formel festgestellt. Wir hätten sonach :

		liefert
$C_{42}H_{21}NO_{14}$	Narcotin v. Hinterberger	NH_3 ? Ammoniak
$C_{44}H_{23}NO_{14}$	Methyl-Narcotin	C_2H_5N Methylamin
$C_{46}H_{25}NO_{14}$	Aethyl-Narcotin	C_4H_7N Aethylamin
$C_{48}H_{27}NO_{14}$	Propyl-Narcotin	C_6H_9N Propylamin

Die frühere Angabe von Wertheim (3), wonach das Narcotin mit Kalihydrat Propylamin liefere, bezieht sich demnach nicht auf das dritte (bisher bekannte), sondern auf das vierte Glied dieser Reihe.

Das von Hinterberger untersuchte Narcotin stammte aus der Fabrik von Morson in London; es bildete farblose, halbzolllange, mit glatten glänzenden Flächen verse-

(1) Wien. Acad. Ber. VI, 109 (1851, Januar); J. pr. Chem. LIII, 431; Pharm. Centr. 1851, 918. — (2) In der S. 466 unter (3) angef. Abhandl. — (3) Jahresber. f. 1850, 481.

Narcotin. hene Prismen von der Dicke eines Rabenfederkiels. Das Quecksilberdoppelsalz war nach der Formel $C_{42}H_{21}NO_{14}$, HCl, HgCl zusammengesetzt. — Behandelt man, nach Wertheim, Methylnarcotin mit Schwefelsäure und Braunstein, so entsteht neben einer reichlichen Menge von Opiansäure eine grofse Menge einer dem Wöhler'schen Cotarnin sehr ähnlichen Basis von der Formel $C_{24}H_{13}NO_{6}$; ihr Quecksilberdoppelsalz ist = $C_{24}H_{13}NO_{6}$, HCl, 2HgCl. Wertheim vermuthet hiernach, dafs auch eine homologe Cotarninreihe existire. Die von Wertheim in Betreff der Constitution des Opianins ausgesprochenen Ansichten haben mit der Aenderung der Formel des letzteren (vergl. S. 471) ihre Bedeutung verloren.

Opianin. Im ägyptischen Opium ist noch eine neue Base aufgefunden worden. Kugler (Apotheker in Wien) fällte, zur Darstellung von Morphin, den wässerigen Auszug von ägyptischem Opium mit Ammoniak. Der mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschene und getrocknete Niederschlag wurde in Alkohol gelöst und mittelst Thierkohle entfärbt, wo neben Morphin ein dem Narcotin ähnlicher Körper auskrystallisirte, der durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol von ersterem getrennt wurde. Hinterberger (1) hat nun nachgewiesen, dafs die von Kugler für Narcotin gehaltene Base eine neue ist, welche er *Opianin* nennt. Dieses krystallisirt in langen, farblosen, durchsichtigen, diamantglänzenden Nadeln, die nach den Messungen von Schabus dem rhombischen System angehören. Das aus dem salpeters. Salz durch Ammoniak abgeschiedene Opianin ist ein weifses, zartes Pulver, geruchlos, in alkoholischer Lösung stark bitter schmeckend; es ist unlöslich in Wasser und nur in einer sehr grofsen Menge kochenden Weingeists auflöslich; beim Erkalten krystallisirt es wieder vollständig heraus. Die alkoholische Auflösung reagirt alkalisch und wird, ebenso wie die der Salze, durch Ammoniak und

(1) In der S. 466 unter (3) angef. Abhandl.

fixe Alkalien in weißen Flocken gefällt. Von concentrirter Schwefelsäure wird es nicht verändert, von Salpetersäure wird es mit gelber Farbe gelöst; seine Lösung in salpetersäurehaltiger Schwefelsäure ist anfangs blutroth, dann lichtgelb. Die Analyse führte zur Formel $C_{36}H_{36}N_2O_{21}$ (1). — Eine alkoholische Auflösung von salzs. Opianin giebt mit wässerigem Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag, der ausgewaschen und in einem Gemisch von 2 Vol. Alkohol und 1 Vol. concentrirter Salzsäure aufgelöst nach vorsichtigem Zusatz von Wasser und Erwärmen in concentrisch vereinigten Krystallnadeln von der Formel $C_{36}H_{36}N_2O_{21}$, HCl, HgCl anschiefst. Das Opianinplatindoppelsalz ist, bei Ueberschuſs von Platinchlorid, leicht zersetzbar. Nach Hinterberger's Versuchen an Katzen ist das Opianin ein dem Morphin in der Wirkung nahe stehendes Narcoticum.

Opianin.

Aus einer gesättigten Lösung von saurem weins. Kali und Strychnin, so wie aus einer neutralen Lösung von Strychnin in Weinsäure erhält man, nach Arppe (2), zolllange glänzende Krystalle von neutralem weins. Strychnin. Das Salz ist löslich in Wasser und wässerigem Weingeist, verwittert an der Luft, verliert bei 130° sein Krystallwasser und wird bei 160° noch nicht zersetzt. Nach einem Versuch von Arppe verliert das Salz bei 130° 7,58 pC. Wasser; die Formel 2 $C_{42}H_{22}N_2O_4$, 2 HO, $C_8H_4O_{10}$ + 8 HO verlangt 8,09 pC., dieselbe mit 1 At. HO weniger, nur 7,15 pC. Ein Doppelsalz von weins. Kali mit weins. Strychnin konnte Arppe so wenig als Nicholson und Abel (3) hervorbringen. Kali und Ammoniak fällen aus dem weins. Strychnin die Base aus. Chlorcalcium giebt damit keinen Nieder-

Strychnin.

(1) In einer vorläufigen Notiz über das Opianin (Wien. Acad. Ber. VI, 109 (1851, Januar); Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 207; J. pr. Chem. LIII, 481; Pharm. Centr. 1851, 480) stellte Hinterberger die Formel $C_{36}H_{36}NO_{22}$ auf, sofern durch Verbrennung mit Natronkalk nur die Hälfte des Stickstoffs (2,22 statt 4,45 pC.) als Ammoniak erhalten wurde. — (2) In der S. 466 angef. Abhandl. — (3) Jahresber. f. 1849, 380.

schlag. — Das *saure weins. Strychnin* ist etwas schwerer löslich und giebt erst nach einiger Zeit mit Kali eine Fällung. Es verliert sein Krystallwasser vollständig erst bei 125° (gefunden 10,1 pC). Die Formel $C_{42}H_{22}N_2O_4$, 2 HO, $C_8H_4O_{10}$ + 6 HO verlangt 10,0 pC.

Brucin. Vermischt man, nach Hinterberger (1), eine Auflösung von salzs. Brucin in starkem Alkohol mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid, so erhält man einen Krystallbrei, aus dessen Auflösung in etwas Weingeist und concentrirter Salzsäure beim langsamen Abkühlen sich lange farblose Nadeln abscheiden, deren Zusammensetzung der Formel $C_{46}H_{26}N_2O_8$, HCl, 2 HgCl entspricht.

Atropin. Hinterberger (2) versuchte auch die Darstellung des Atropin-Quecksilberchlorids, er erhielt aber stets, selbst bei starker Abkühlung, einen weifsen, bald pflasterartig zusammenballenden Niederschlag. Er konnte, so wenig wie Planta (3), ein Atropinsalz zum Krystallisiren bringen. Durch Einleiten von Cyangas in eine concentrirte alkoholische Lösung von Atropin erhält man eine blutrothe, nach dem Verdunsten des Alkohols syrupdicke, in Wasser unlösliche Flüssigkeit.

Piperin. Ueberläfst man, nach Hinterberger (4), eine mit Salzsäure schwach angesäuerte Auflösung von 1 Th. Piperin und 2 Th. Quecksilberchlorid in Alkohol mehrere Tage sich selbst, so bilden sich nach und nach glänzende und durchsichtige, schwach gelblich gefärbte Krystalle, welche nach Schabus dem triklinometrischen System angehören. Sie werden an der Luft sowie bei 100° etwas dunkler gelb, ohne aber ihren Glanz und ihre Durchsichtigkeit einzubüfsen; sie sind in Wasser unlöslich, schwerlöslich in concentrirter Salzsäure und kaltem Alkohol, leichter in heifsem Weingeist. Die Analyse führte zu der Formel $C_{70}H_{37}N_2O_{10}$, HCl + 2 HgCl + 2 HO.

(1) In der S. 466 unter (3) angef. Abhandl. — (2) Ebendaselbst. — (3) Jahresber. f. 1850, 433. — (4) In der S. 465 angef. Abhandl.

Bebeerin.

Planta (1) hat das früher von D. Maclagan und T. G. Tilley (2) analysirte *Bebeerin* näher untersucht und seine Zusammensetzung festgestellt. — Diese in England als billigeres Surrogat des Chinins verwendete organische Base wurde 1834 von Dr. Rodie in der Rinde von *Nectandra Rodiei Schomb.* entdeckt, einer Laurinee, die in Demerara den Namen Bebeeru führt. Planta stellte das reine Bebeerin aus dem käuflichen sehr unreinen schwefels. Salz der Base dar, indem er unreines, mit Ammoniak gefälltes Bebeerin in Essigsäure löste und das mit essigs. Bleioxyd versetzte klare Filtrat mit Kali ausfällte. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wurde mit Aether erschöpft, der Aether verjagt und die concentrirte alkoholische Lösung der Base in kaltes Wasser gegossen, wo sich reines Bebeerin ausscheidet.

Es ist ein farb- und geruchloses, luftbeständiges, sehr electrisches Pulver, welches bei 180° ohne Gewichtsverlust zu einer glasigen Masse schmilzt. Es reagirt alkalisch und sättigt die Säuren vollständig, ohne jedoch damit krystallisirbare Salze zu bilden. Es ist in Wasser nur sehr wenig löslich, fast in jedem Verhältnifs in Alkohol, etwas weniger leicht in Aether. Die Zusammensetzung der bei 120° getrockneten Base entspricht der Formel $C_{38}H_{21}NO_6$. Das Platindoppelsalz ist $= C_{38}H_{21}NO_6, HCl, PtCl_2$. Das salzs. Bebeerin giebt mit ätzenden und kohlens. Alkalien weifse, flockige, im Ueberschufs des Fällungsmittels nur schwierig lösliche Niederschläge; auch von zweifach-kohlens. und phosphors. Natron, von Platin- und Gold- und Quecksilberchlorid, Natrium-Iridiumchlorid, Kalium-Quecksilberjodid, Schwefelcyankalium und Jodkalium, Jodtinctur, Pikrinsäure und Gerbsäure wird es gefällt.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 333; Phil. Mag. [4] I, 114; J. pr. Chem. LII, 287; Pharm. Centr. 1851, 242; Instit. 1851, 126. — (2) Edinb. Phil. Trans. XV, Part III; Edinb. med. and surg. Journ. Nr. 163; Ann. Ch. Pharm. LV, 105.

Organ. Basen im Oleum animale Dippelii.

flüchtiger Basen gelöst enthielt. Das nach dieser ersten Portion übergehende Oel wurde fractionirt in verschiedenen Gefäfsen aufgefangen, und für die weitere Behandlung ein ähnliches Verfahren, wie früher, eingehalten, mit dem Unterschiede jedoch, dafs auch die (früher zurückgestellte) wässerige Flüssigkeit zur Aufsuchung solcher Basen, die neben Ammoniak darin gelöst sein konnten, verwendet wurde. Dieselbe wurde, mit verdünnter Schwefelsäure stark übersättigt, einige Zeit unter Ersatz des verdunstenden Wassers im Sieden erhalten und dann bei guter Abkühlung mit einem Ueberschufs von gelöschtem Kalk destillirt. Das stark ammoniakalisch und faulig riechende Destillat entwickelte auf Zusatz von festem Aetzkali unter Aufbrausen Ammoniak, und auf der Oberfläche der Kalilösung sammelte sich eine kleine Menge stechend riechender flüchtiger Basen, welche abgenommen wurden.

Der ölige Theil des rectificirten Knochenöls, und zwar die zuerst übergegangene flüchtigere Hälfte, wurde, unter Umschütteln, mehrere Tage mit verdünnter Schwefelsäure zusammengestellt, und dann die stark saure, vom Oel getrennte Flüssigkeit in einem Destillirapparat längere Zeit im Sieden erhalten, wo neben einer geringen Menge eines in Säuren unlöslichen Oels eine Reihe sehr merkwürdiger Basen überging, welche Anderson *Pyrrolbasen* nennt, sofern sie mit Salzsäure und einem Fichtenspan die characteristische purpurrothe Färbung des Pyrrols von Runge geben. Wir kommen auf dieselben (S. 479) zurück.

Die von den Pyrrolbasen durch Destillation befreite und wieder erkaltete saure Flüssigkeit wurde nun mit einem Ueberschufs von gelöschtem Kalk destillirt, und die übergehenden, an Schwefelsäure gebunden gewesenen Basen mittelst festen Kalihydrats aus der wässerigen Lösung gerade so wie früher abgeschieden. Die von den ölartigen Basen getrennte Kalilösung enthielt, neben Ammoniak, noch Methylamin, C_2H_5N, welches von Anderson in folgender Weise davon getrennt wurde. Die Flüssigkeit wurde destil-

Organ. Basen im Oleum animale Dippelii.

lirt und das Product in drei verschiedenen Vorlagen aufgefangen, wovon die erste durch Wasser, die zweite durch eine Kältemischung kühl erhalten war, und die dritte Salzsäure enthielt; letztere sättigte sich bei der Destillation so rasch, dafs sie mehrmals erneuert werden mufste. Aus der salzs. Lösung krystallisirte beim Verdampfen viel Salmiak, und die durch Thierkohle entfärbte, in absolutem Alkohol gelöste Mutterlauge erstarrte beim Concentriren zu einer Masse blätteriger Krystalle, welche alle Eigenschaften des salzs. Methylamins besafsen. Die Analyse des Platindoppelsalzes gab die Formel $C_2H_5N, HCl, PtCl_2$.

Die durch Aetzkali aus der wässerigen Lösung abgeschiedenen öligen Basen wurden nun durch wiederholte Behandlung mit Kalihydrat getrocknet und dann bei guter Abkühlung der fractionirten Rectification unterworfen. Der von 65°, wo das Sieden anfing, bis 100° übergehende Antheil wurde für sich aufgefangen, und ebenso von da an das bei jeder Temperatur-Erhöhung um 5°,5 übergehende Oel. Der unter 100° übergegangene und nochmals fractionirte Theil enthielt, wie aus der Analyse des Platindoppelsalzes sich ergab, Propylamin, C_6H_9N, und wahrscheinlich auch Aethylamin, C_4H_9N; die Gegenwart des Butylamins (Petinins), $C_8H_{11}N$, wurde von Anderson schon in seiner ersten Untersuchung (1) darin nachgewiesen; er hält es aufserdem nicht für unwahrscheinlich, dafs noch einige höhere Glieder derselben Reihe, namentlich Amylamin, $C_{10}H_{13}N$, und Caprylamin, $C_{12}H_{15}N$, darin vorhanden seien, sofern die bei 93° siedende Portion dieser flüchtigen Basen ein in Schuppen krystallisirendes Platinsalz lieferte, das alle Eigenschaften der Salze dieser Reihe besafs.

Eine Trennung der über 115° siedenden öligen Basen, welche von da an einer anderen Reihe angehören, gelang auf keinem anderen Wege, als dem der sehr oft wiederholten fractionirten Destillation, wobei bei jeder Temperatur

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 652.

Organ. Basen im Oleum animale Dippelii.

erhöhung um 5°,5 die Vorlagen gewechselt wurden. In der zwischen 132 bis 138° siedenden Portion ist nach Anderson's früheren Versuchen das Picolin enthalten. — Die bei etwa 115° übergehende Portion enthielt eine von Anderson *Pyridin* genannte Base, von einem dem des Picolins sehr ähnlichen, allein noch stärkeren und stechenderen Geruch. Sie ist vollkommen durchsichtig und farblos, färbt sich an der Luft nicht, und ist in jedem Verhältnifs in Wasser und leicht in flüchtigen und nicht flüchtigen Oelen löslich. In concentrirten Säuren löst sie sich unter starker Wärmeentwickelung und bildet damit sehr leicht lösliche Salze. Das Platindoppelsalz bildet abgeplattete Prismen, die sich in heifsem Wasser ziemlich leicht, weniger in Alkohol und gar nicht in Aether lösen; beim Kochen mit Wasser scheint es zersetzt zu werden. Die Analyse des Platinsalzes führte zur Formel $C_{10}H_5N$, HCl, $PtCl_2$, wonach also das Pyridin, $C_{10}H_5N$, wie auch die folgende Base, ein Glied der Picolinreihe bildet.

In der bei etwa 154° siedenden Portion ist eine von Anderson *Lutidin* genannte, mit dem Toluidin isomere Base vorhanden. Sie ist viel weniger löslich in Wasser und besitzt die merkwürdige (auch dem Coniin zukommende) Eigenschaft, sich in gelinder Wärme sogleich aus ihrer Lösung abzuscheiden, indem sie die Oberfläche als eine ölige Schicht überzieht, welche sich beim Sinken der Temperatur sogleich wieder auflöst. Ihr Geruch ist weniger stechend und mehr aromatisch, als der des Picolins. Mit Säuren bildet sie sehr leicht lösliche Salze. Die Analyse des (noch picolinhaltigen) Lutidin's und des in quadratischen Tafeln krystallisirenden, in Wasser sehr leicht löslichen Platindoppelsalzes führten zur Formel $C_{14}H_9N$. Mit Quecksilberchlorid bildet es mehrere krystallisirbare Verbindungen; die von Anderson der Analyse unterworfenen entsprachen der Formel $C_{14}H_9N$, 2 HgCl und $C_{14}H_9N$, 3 HgCl. Das pikrins. Salz krystallisirt in langen gelben Nadeln.

Organ. Basen im Oleum animale Dippelii.

Als *Pyrrolbasen* bezeichnet Anderson, wie schon oben (S. 476) erwähnt, die Reihe von Basen, welche durch Destillation aus der sauren Flüssigkeit abgeschieden werden können, welche die übrigen im Vorstehenden beschriebenen Basen gebunden hält. Man erhält sie als ein im Augenblick der Destillation farbloses, durchsichtiges Oel, das aber rasch röthlich, dann rothbraun und zuletzt schwarz wird; ihre Mischung giebt mit Salzsäure und einem Fichtenspan die purpurrothe Farbe, welche Runge als characteristische Reaction des Pyrrols beschreibt. Durch fractionirte Destillation derselben, wobei der Siedepunct von 100° auf 188° stieg, erhielt Anderson basische Oele von eigenthümlichem, widrigem Geruch, verschieden von dem der in die Picolinreihe gehörenden Basen. Sie färbten sich alle beim Stehen, obwohl langsamer als das rohe Oel. In wenig Salzsäure lösen sie sich alle, und geben mit Platinchlorid einen anfangs gelben, dann sich rasch in eine schwarze Masse verwandelnden Niederschlag. Mit überschüssiger Säure erhitzt zersetzen sie sich unter Abscheidung rother so voluminöser Flocken, dafs man das Gefäfs umdrehen kann, ohne dafs etwas herausfliefst. In der Kälte geht dieselbe Veränderung, obwohl langsamer, vor sich, und die abgeschiedene Substanz ist blafs orangefarben und wird beim Stehen an der Luft oder beim Kochen dunkler; nach dem Auswaschen und Trocknen bildet sie eine rothbraune, sehr leichte und poröse Masse, unlöslich in Wasser, Säuren oder Alkalien, löslich in Alkohol; bei der trocknen Destillation zerfällt sie in eine voluminöse Kohle und in ein äufserst widriges Oel, das übergeht. — Die saure, von dieser Substanz abfiltrirte Flüssigkeit entwickelt mit Alkalien übersättigt den Geruch der Picolinbasen. Anderson, der eine nähere Untersuchung dieser merkwürdigen Körper verspricht, schliefst hieraus, dafs die Pyrrolbasen gepaarte Verbindungen seien von den Basen der Picolinreihe mit einem Stoff, der die erwähnte rothe Substanz liefert.

Organ. Basen im Oleum animale Dippelii.

Von den nicht basischen Bestandtheilen des Knochenöls erwähnt Anderson bis jetzt nur, dafs der flüchtigere Theil des Oels, wenn er nach Abscheidung der Basen wiederholt rectificirt wird, einen weniger unangenehmen Geruch annimmt und zuletzt eine Substanz liefert, die mit Salpetersäure und dann mit Schwefelammonium behandelt die Reaction des Anilins giebt, was auf die Gegenwart von Benzol sowie damit homologer Kohlenwasserstoffe in dem Oel hindeutet. Kocht man das Oel längere Zeit mit Kali, so entwickelt sich Ammoniak, und die kalische Lösung zeigt, mit Schwefelsäure übersättigt, einen Geruch nach Buttersäure oder einer anderen fetten Säure, woraus sich die Gegenwart der Nitryle dieser Säuren erschliefsen läfst.

Als Bestandtheile des Dippel'schen Oels hat Anderson bis jetzt also — aufser den ihrer Constitution nach noch unbekannten Pyrrolbasen — nachgewiesen :

dem Ammoniak homologe Basen :	dem Picolin homologe, der Anilin-Reihe isomere Basen
Methylamin C_2H_5N	Pyridin $C_{10}H_5N$
Aethylamin ? C_4H_7N	Picolin $C_{12}H_7N$ (isomer mit Anilin)
Propylamin C_6H_9N	Lutidin $C_{14}H_9N$ („ „ Toluidin)
Butylamin $C_8H_{11}N$	
Amylamin ? $C_{10}H_{13}N$	
Caprylamin (?) $C_{12}H_{15}N$	

Anderson hält es für wahrscheinlich, dafs in dem Dippel'schen Oel noch höhere Glieder der Picolinreihe enthalten seien, sofern mit dem höheren Siedpunkte eine constante Abnahme an Platin in den Platindoppelsalzen zu beobachten sei; dagegen sei wohl das (nebst dem Amylamin noch nicht mit Bestimmtheit nachgewiesene) Caprylamin das vorhandene höchste Glied aus der Reihe der dem Ammoniak homologen Basen.

Propylamin.

Nach Versuchen von Th. Wertheim (1) ist die Salzlake von Häringen eine ergiebige Quelle zur Gewinnung des Propylamins. Unterwirft man dieselbe unter Zusatz einer mäfsigen Quantität Aetzkalilauge der Destillation, so

(1) Wien. Acad. Ber. VI, 113 (1851, Januar); J. pr. Chem. LIII, 435. Vgl. die Anmerkung auf S. 481.

Propylamin.

erhält man ein Destillat, das neben gewöhnlichem Ammoniak eine bedeutende Menge von Propylamin enthält. — Die nämliche Base hat Dessaignes (1) neben Ammoniak fertig gebildet in dem *Chenopodium vulvaria* aufgefunden, aufmerksam gemacht durch den ähnlichen Geruch dieser Pflanze und des Propylamins. Er destillirte etwa 80 Pfd. der Pflanze mit schwacher Lauge von Aetzkali oder von kohlens. Natron, verdampfte das mit Salzsäure neutralisirte Destillat zur Trockne, und behandelte mit starkem Weingeist, welcher viel Salmiak ungelöst liefs. Die alkoholische Lösung gab auf Zusatz von Platinchlorid einen Niederschlag, der sich, nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser, durch die Analyse als Propylaminplatinchlorid, $C_6H_9N, HCl, PtCl_2$ auswies. Man kann auch das unreine salzs. Salz mit Goldchlorid fällen und den Niederschlag aus heifsem Wasser umkrystallisiren, wo das Doppelsalz in federförmig gruppirten, dem Salmiak ähnlichen Krystallen anschiefst. — Das salzs. Propylamin ist zerfliefslich und bei starker Concentration in verlängerten Prismen krystallisirbar. Seine wässerige Lösung riecht, auf Zusatz von Kali, nach Ammoniak und nach Laberdan oder gekochten Krebsen; sie schmeckt wie Kochsalz, das zum Einsalzen von Laberdan diente.

A. W. Hofmann (2) erinnert daran, dafs die Zusammensetzung des Propylamins, $C_6H_9N = H, H, C_6H_7, N$, auch Trimethylamin $= C_2H_3, C_2H_3, C_2H_3, N$ und Methyläthylamin $= H, C_2H_3, C_4H_5, N$ darstelle, und dafs es, bei mangelnden entscheidenden Reactionen, noch zweifelhaft sei, welche Formel die Zusammensetzung der mittelst Natronkalk aus dem Narcotin erhaltenen Basen ausdrückt. Das nach Wertheim (3) erhaltene Propylamin theile mit dem Trimethylamin den eigenthümlichen Fischgeruch; auch trete das

(1) Compt. rend. XXXIII, 358; Instit. 1851, 314; Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 106; J. pr. Chem. LV, 244; Pharm. Centr. 1851, 813. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 29. Nach einer späteren Mittheilung Hofmann's (Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 116) ist die in der Häringslake enthaltene organische Base (vergl. S. 480 f.) bestimmt Trimethylamin und nicht Propylamin. — (3) Jahresber. f. 1850, 481.

s. g. Propylamin als Zersetzungsproduct des Codeïns (vergl. Jahresber. f. 1850, 430) gleichzeitig mit Methylamin auf.

A. W. Hofmann (1) hat seine Untersuchungen über die organischen Basen weiter ausgedehnt. In einer früheren Abhandlung (2) zeigte er, dafs in dem Ammoniak stufenweise 1, 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff durch eine entsprechende Anzahl von Aequivalenten mehrerer Kohlenwasserstoffe und insbesondere der Alkoholradikale, $C_n H_{(n+1)}$, vertreten werden können, unter Bildung einer grofsen Anzahl flüchtiger Basen, welche als Amid-, Imid- und Nitrylbasen unterschieden wurden. In der nun vorliegenden Arbeit führt Hofmann den Beweis, dafs, obwohl durch Einwirkung von Bromäthyl auf Nitrylbasen keine *flüchtigen* Basen erzeugt werden, welche eine gröfsere Anzahl von eingetretenen Radicaläquivalenten enthalten, als die dem Versuch unterworfene Nitrylbase selbst, diese letzteren dennoch nicht die letzten Glieder der grofsen Reihe von neuen Basen sind, deren Entdeckung man ihm verdankt.

Tetráthyl-ammonium.

Bringt man zu wasserfreiem Jodäthyl (das hierbei weit rascher wirkt, als Bromäthyl) über Kalihydrat getrocknetes Triäthylamin, so verwandelt sich die Mischung, unter schwacher Erwärmung und Trübung, nach wenigen Tagen in eine weifse feste Krystallmasse. Setzt man aber die frisch bereitete Mischung einige Augenblicke in siedendes Wasser, so kommt dieselbe unter heftiger Einwirkung ins Sieden und erstarrt beim Erkalten zu einer schneeweifsen oder gelblichen Masse, je nachdem Triäthylamin oder Jodäthyl im Ueberschufs vorhanden war. Um Verlusten vorzubeugen nimmt man diesen Versuch in starken, 3 bis 4 Fufs langen und vor der Lampe zugeschmolzenen Glasröhren vor. Das so erhaltene krystallinische Product ist

(1) Phil. Trans. f. 1851, P. II, 357; Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 253; LXXIX, 11; im Ausz. Chem. Soc. Qu. J. IV, 304; Ann. ch. phys. [3] XXXIII, 108; Compt. rend. XXXIII, 95; Instit. 1851, 250; J. pharm. [3] XX, 220; Laur. u. Gerh. C. R. 1851, 189; J. pr. Chem. LIII, 390; Pharm. Centr. 1851, 772. 787. — (2) Jahresber. f. 1849, 396.

Teträthylammonium.

leicht löslich, selbst in kaltem Wasser. Bei überschüssigem Jodäthyl (das sich in Tropfen abscheidet und durch Destillation wieder gewonnen werden kann) ist die Auflösung geruchlos, neutral oder schwach sauer und gelb; bei überschüssiger Base ist sie farblos und stark alkalisch, durch Kochen aber neutral werdend, sofern das überschüssige Triäthylamin verflüchtigt wird. Die Krystalle sind auch löslich in Alkohol, aber unlöslich in Aether. Ihre Auflösung in kaltem Wasser liefert beim freiwilligen Verdunsten große, scharf begrenzte Krystalle, die auf mechanischem Wege von einer kleinen Menge einer rothen krystallinischen Jodverbindung gereinigt werden. Ihre Analyse führte zu der Formel $C_{16}H_{20}NJ$, und ihre Bildung erfolgte einfach durch directe Verbindung des Triäthylamins mit Jodäthyl: $C_{12}H_{15}N + C_4H_5J = C_{16}H_{20}NJ$. Bei raschem Erhitzen schmelzen sie und zerlegen sich unter Rückbildung von Triäthylamin und Jodäthyl, die zu gesonderten Schichten überdestilliren, sich aber schnell wieder in die ursprüngliche Verbindung verwandeln. In Kalilauge sind sie weniger löslich als in reinem Wasser; sie lassen sich damit erhitzen, ohne dafs etwas anderes als Wasser entweicht; eine Zersetzung tritt erst beim Verdampfen bis zur Trockne ein; und diefs nur in Folge der erhöhten Temperatur, sofern die Zersetzungsproducte dieselben sind, wie durch Wärme allein. Hierdurch unterscheidet sich die neue Jodverbindung wesentlich von den jodwasserstoffsauren Salzen des Aethylamins, Diäthylamins und Triäthylamins, welche von Alkalien sehr leicht zerlegt werden. Dagegen verhalten sich Silberoxydsalze oder Silberoxyd gegen die Jodverbindung wie gegen Jodkalium. Vermischt man die Jodverbindung mit salpeters. Silberoxyd, so fällt Jodsilber nieder und aus dem Filtrat krystallisirt beim Verdunsten ein salpeters. Salz in zerfliefslichen Nadeln; mit schwefels. Silberoxyd erfolgt eine ähnliche Zerlegung, ohne dafs die Flüssigkeiten ihre neutrale Reaction ändern. Digerirt man die Lösung der Jodverbindung mit frisch gefälltem Silberoxyd, so wird die

Tetråthyl-ammonium.

Flüssigkeit, unter Ausscheidung von Jodsilber, stark alkalisch; dasselbe tritt ein bei Behandlung des schwefels. Salzes mit Aetzbaryt. Von diesem, dem der Jodalkalimetalle so ähnlichen Verhalten ausgehend, betrachtet Hofmann die neue Jodverbindung als Jodammonium (H H H H N, J), in welchem die 4 Aeq. Wasserstoff durch 4 Aeq. Aethyl ($C_4 H_5$) ersetzt sind, = C_4H_5, C_4H_5, C_4H_5, C_4H_5, N, J. Die mit Jod verbundene und als ein organisches Metall zu betrachtende Moleculargruppe aus 4 Aeq. Aethyl und 1 Aeq. Stickstoff nennt er *Teträthylammonium*; die krystallisirte Jodverbindung ist demnach Teträthylammoniumjodid und die alkalische Flüssigkeit enthält das *Teträthylammoniumoxydhydrat.* Das letztere erhält man am leichtesten durch Zersetzung der Jodverbindung mit frisch gefälltem Silberoxyd, das man der gelinde erwärmten Lösung so lange zufügt, bis das ausgefällte Jodsilber gelb bleibt und Silberoxyd im Ueberschufs vorhanden ist. Nach dem Abfiltriren des Silberniederschlags hat man eine klare, farblose Lösung der neuen Base, welche stark alkalisch reagirt und so bitter wie Chinin und so scharf wie kaustische Alkalien schmeckt; die concentrirte Lösung riecht laugenhaft, zerstört die Epidermis und verseift Fette wie Kali- oder Natronlauge. Das indifferente Furfuramid wird durch Teträthylammoniumoxydhydrat in der Siedehitze, gerade wie durch siedende Kalilauge, in das basische Furfurin verwandelt; Oxaläther wird dadurch zu Oxalsäure und Alkohol zersetzt, und das Ammoniak aus seinen Salzen schon in der Kälte entwickelt. Eben so kann die neue Base dem Kali in der Trommer'schen Zuckerprobe substituirt werden. Ihr Verhalten gegen Metalloxyde stimmt mit dem der fixen Alkalien vollkommen überein, mit Ausnahme des Chromoxyds, das darin unlöslich ist. So werden Baryt-, Strontian-, Kalk- und Magnesiasalze von Teträthylammoniumoxydhydrat weifs gefällt, unlöslich im Ueberschufs; Thonerdesalze gallertartig, löslich; Chromoxydsalze grünlich, *unlöslich*; Nickel-, Kobalt-, Mangan-, Eisensalze unlöslich; Zink- und Bleisalze

Teträthylammonium.

weifs, löslich; Silbersalze braun, unlöslich; Quecksilberoxydulsalze schwarz, unlöslich; Quecksilberoxydsalze roth, bei Ueberschufs der Base gelb; Kupfersalze blau, in der Siedehitze schwarz; Cadmium- und Wismuthsalze weifs, unlöslich; Antimonoxydsalze weifs, löslich; Gold- und Platinsalze gelb, als Doppelverbindung. — Weder Kalium-Amalgam noch der galvanische Strom bewirkt eine Zersetzung der Base; vermischt man eine alkalisch gemachte Auflösung von Jodkalium damit, so schlägt sich Teträthylammoniumjodid in schönen Krystallen nieder, sofern dieses letztere in einer alkalischen Flüssigkeit unlöslich ist. Eine mäfsig concentrirte Lösung von Teträthylammoniumoxyd wird durch Sieden nicht zersetzt; erst bei sehr lange fortgesetztem Abdampfen oder Erhitzen der trockenen Base, selbst im Wasserbade, tritt Zersetzung ein. Im leeren Raum setzt die concentrirte Lösung zuerst lange haarfeine, sehr zerfliefsliche Nadeln ab, die mit der gröfsten Begierde Kohlensäure anziehen; sodann trocknet sie nach und nach zu einer halbfesten, ebenfalls rasch zerfliefslichen und Kohlensäure aufnehmenden Masse ein, welche nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande gewonnen werden konnte. Es ist jedoch nicht zu bezweifeln, dafs dieser Rückstand Teträthylammoniumoxydhydrat, und die haarfeinen Krystalle vielleicht die dem krystallisirten Kalihydrat mit 4 At. Wasser entsprechende Verbindung sind. — Beim Erhitzen der trockenen Base, selbst auf 100°, zerfällt sie unter Aufblähen und Entwickelung eines stark ammoniakalischen Geruchs; zuletzt verschwindet sie vollständig. Die Producte dieser Umsetzung sind Wasser, Triäthylamin und ölbildendes Gas, nach der Gleichung : $C_4H_5, C_4H_5, C_4H_5, C_4H_5, NO, HO = 2\,HO + C_4H_5, C_4H_5, C_4H_5, N + C_4H_4$, woraus eine neue Bestätigung für die Zusammensetzung der Base hervorgeht. Da die Jodverbindung sich ebensowohl aus unreinem Triäthylamin als durch die directe Einwirkung von überschüssigem Jodäthyl auf Ammoniak gewinnen läfst, so bietet diese Umwandlung auch ein zweckmäfsiges Verfahren

Tetrāthyl-ammonium.

dar, das Triäthylamin in vollkommen reinem Zustande darzustellen.

Hofmann hat mehrere Tetrāthylammoniumsalze dargestellt. Das schwefels., salpeters., phosphors. und kohlens. Salz, die Chlor- und die Bromverbindung krystallisiren sämmtlich, sind aber äufserst löslich und, mit Ausnahme des kohlens. Salzes, zerfliefslich. Man erhält sie entweder durch Sättigen der Base mit Säuren oder durch doppelte Zersetzung. Das phosphors. Salz läfst sich zweckmäfsig gewinnen, indem man eine Lösung des Jodids mit überschüssigem phosphors. Silberoxyd erwärmt; das gewöhnlich-phosphors. Salz ist, wie das entsprechende phosphors. Natron, stark alkalisch. — Das *Platinsalz*, $C_{16}H_{20}NCl$, $PtCl_2$, ist ein orangegelber krystallinischer Niederschlag, der in jeder Beziehung der entsprechenden Kalium- oder Ammoniumverbindung gleicht. Er ist löslich in viel Wasser, kaum in Alkohol und gar nicht in Aether; aus der wässerigen Lösung krystallisirt er in Octaëdern. — Das *Goldsalz*, $C_{16}H_{20}NCl$, $AuCl_3$, schlägt sich beim Vermischen beider Chloride als citrongelbes, schwach krystallinisches Pulver nieder, das in kaltem Wasser und in Salzsäure nur wenig löslich ist. — Ein *Chlorquecksilbersalz*, von der Formel $C_{16}H_{20}NCl$, 5 $HgCl$, erhält man durch Vermischen einer nahezu neutralen Lösung von Tetrāthylammoniumchlorid mit Quecksilberchlorid in krystallinischen Blättchen, welche in Wasser und Salzsäure löslich sind. — Das entsprechende *Jodquecksilbersalz*, $C_{16}H_{20}NCl$, 5 HgJ, bildet sich beim Kochen von Jodquecksilber mit einer Lösung von Tetrāthylammoniumjodid als gelbe schmelzbare Verbindung, oder auch, wenn man einen grofsen Ueberschufs von Quecksilberchlorid mit Tetrāthylammoniumjodid vermischt und die weifse krystallinische Fällung mit Wasser in der Siedehitze behandelt, wo die Jodverbindung ungelöst bleibt.

Chlor, Brom und Jod verwandeln das Tetrāthylammoniumoxyd in Substitutionsproducte, in welchen der basische Character erloschen ist; die Bromverbindung krystal-

lisirt aus Alkohol in langen orangegelben Nadeln. Cyansäure liefert mit der Base eine Verbindung, die sich als Harnstoff betrachten läfst, in welchem 4 Aeq. Wasserstoff durch 4 Aeq. Aethyl ersetzt sind. Hofmann hebt nun die Verschiedenheiten in den Eigenschaften der früher von ihm beschriebenen Basen (Aethylamin, Diäthylamin und Triäthylamin) und des Teträthylammoniumoxyds hervor, Verschiedenheiten, welche auf der stufenweisen Ersetzung der Wasserstoffäquivalente im Ammoniak beruhen. Während die drei erst erwähnten Basen ohne Zersetzung flüchtig sind, ist die neue Base nicht flüchtig; das Aethylamin ist in Wasser fast so löslich, als das Ammoniak; diese Löslichkeit nimmt ab beim Diäthylamin und noch mehr beim Triäthylamin. Durch Aufnahme des vierten Aethyläquivalents wird das Product wieder so löslich, dafs es kaum im trocknen Zustande erhalten werden kann. Die diesen vier Basen entsprechenden Platinsalze zeigen ähnliche Verschiedenheiten in der Löslichkeit, nur in umgekehrter Ordnung; sie sind um so löslicher, je reicher die Base an Aethyl ist, in der Art, dafs das Triäthylaminsalz fast in allen Verhältnissen löslich ist, während das Teträthylammoniumsalz nicht löslicher ist, als das Ammoniumsalz selbst. Hofmann schliefst hieraus, dafs Aethylamin, Diäthylamin und Triäthylamin zusammengesetzte Ammoniake, die Teträthyl-Base dagegen eine zusammengesetzte Ammoniumverbindung sei.

Teträthyl-ammonium.

Jodäthyl setzt sich, mit Teträthylammoniumoxyd längere Zeit im Sieden erhalten, nochmals um und zwar zu Alkohol und zu Teträthylammoniumjodid, nach der Gleichung: $C_{16}H_{20}NO, HO + C_4H_5J = C_4H_5O, HO + C_{16}H_{20}NJ$. Durch Metalloxyde, wie Silberoxyd, wird das Jodäthyl gerade so zerlegt; es entsteht Jodmetall unter Reproduction von Alkohol.

Methylotriäthyl-ammonium.

Durch die Einwirkung von Jodmethyl auf Triäthylamin, die bei gewöhnlicher Temperatur langsam, in der Siedehitze augenblicklich vor sich geht, erhält man eine krystal-

Methylotriäthylammonium.

linische Verbindung, die als das Jodid des Methylotriäthylammoniums, C_2H_3, C_4H_5, C_4H_5, C_4H_5, NJ, zu betrachten ist. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, die Lösung ist neutral und im höchsten Grade bitter. Kali fällt das unveränderte Jodid aus seiner wässerigen Lösung als ölartigen, nach und nach erstarrenden Körper. Mit Silberoxyd zerlegt es sich sehr leicht, während eine sehr kaustische und bittere Base in Auflösung bleibt. Die Lösung trocknet im luftleeren Raum zu einer krystallinischen Masse ein. Das von Hofmann analysirte Platinsalz hat die Formel $C_{14}H_{18}NCl$, $PtCl_2 = C_2H_3$, C_4H_5, C_4H_5, C_4H_5, NCl, $PtCl_2$. Mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Oxalsäure und Salzsäure bildet die Base krystallisirbare, aber sehr leicht lösliche Salze.

Amylotriäthylammonium.

Durch die, nur sehr langsam vor sich gehende, Einwirkung von Jodamyl auf Triäthylamin entsteht das Amylotriäthylammoniumjodid. Es bildet sehr schöne Krystalle, welche den eigenthümlichen Fettglanz der Amylverbindungen in hohem Grade zeigen und sich auch fettig anfühlen. Es ist in Wasser und Alkohol äufserst löslich, unlöslich in Aether. Die Lösung hat den bitteren Geschmack des Chinins. Durch ätzendes oder kohlens. Kali wird das Jodid aus seiner Lösung als rasch erstarrendes Oel abgeschieden; seine Formel ist $C_{22}H_{26}NJ = C_4H_5$, C_4H_5, C_4H_5, $C_{10}H_{11}$, NJ. — Durch Kochen mit Silberoxyd erhält man die Base in alkalischer, äufserst bitterer Lösung, welche beim Verdampfen einen Syrup hinterläfst. Mit Schwefelsäure und Oxalsäure bildet die Base gummiartige Massen; mit Salpetersäure harte, kühlend schmeckende Nadeln; mit Salzsäure leicht zerfliefsliche Blätter. Das Platinsalz schiefst aus der siedenden wässerigen Lösung in prachtvollen gelben Nadeln an; es ist $= C_{22}H_{26}NCl$, $PtCl_2$.

Diäthylamylamin.

Durch die Einwirkung der Wärme spaltet sich das Amylotriäthylammoniumoxydhydrat in Wasser, ölbildendes Gas und in eine neue Base, das *Diäthylamylamin*, nach der Gleichung : $C_{22}H_{26}NO$, $HO = 2\,HO + C_{18}H_{21}N + C_4H_4$.

Das Diäthylamylamin ist ölartig, leichter als Wasser, darin nur wenig löslich mit schwach alkalischer Reaction; es riecht eigenthümlich, nicht unangenehm und schmeckt analog, etwas bitter. Seine Salze mit Schwefel-, Salpeter-, Oxal- und Salzsäure sind krystallisirbar, aber zerfliefslich. Sein Siedepunkt liegt constant bei 154°, während das 5 C_2H_2 weniger enthaltende Diäthylamin bei 57° siedet. Der aus letzterem berechnete Siedepunkt des Diäthylamylamins ist = 152°. — Für das Platinsalz fand Hofmann die Formel $C_{18}H_{21}N$, HCl, $PtCl_2$.

Diäthylamylamin.

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf Diäthylamylamin erhält man das *Methylodiäthylamylammoniumjodid* in weifsen Krystallen, deren bitterschmeckende wässerige Lösung durch Alkalien in öligen Tropfen gefällt wird. Durch Behandlung mit Silberoxyd entsteht daraus das entsprechende Oxyd. Dieses ist in Wasser mit stark alkalischer Reaction löslich und bildet mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure krystallisirbare Salze. Das Platinsalz hat die Formel $C_{20}H_{24}NCl$, $PtCl_2$ = C_2H_3, C_4H_5, C_4H_5, $C_{10}H_{11}$, NCl, $PtCl_2$.

Methylodiäthylamylammonium.

Unterwirft man das Methylodiäthylamylammoniumoxydhydrat der Destillation, so zerfällt es in Wasser, ölbildendes Gas und in *Methyläthylamylamin*, nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{24}NO, HO = 2\ HO + C_{16}H_{19}N + C_4H_4.$$

Methyläthylamylamin.

Es wird demnach hierbei nicht das noch zweifelhafte Methylen, C_2H_2, sondern Aethylen, C_4H_4, eliminirt.

Das Methyläthylamylamin ist ein farbloses Oel von angenehmem aromatischem Geruch und Geschmack. Es ist etwas löslicher in Wasser als das Diäthylamylamin, und daher stärker alkalisch reagirend. Es siedet bei 135°, also um 19° niedriger als das C_2H_2 mehr enthaltende Diäthylamylamin. Seine Salze entsprechen denen der letzteren Base. Das in Wasser leicht lösliche Platinsalz ist = $C_{16}H_{19}N$, HCl, $PtCl_2$ = C_2H_3, C_4H_5, $C_{10}H_{11}$, N, HCl, $PtCl_2$.

Erhitzt man eine Mischung von Jodäthyl mit Diäthylanilin in einer zugeschmolzenen Glasröhre im Wasserbad,

Triäthylophenylammonium.

Triäthylophenylammonium.

so theilt sich die klare Flüssigkeit allmälig in zwei Schichten, deren untere, zu einer halbfesten Krystallmasse erstarrende Triäthylophenylammoniumjodid ist. Durch Destillation trennt man es vom überschüssigen Diäthylanilin oder Jodäthyl. Das neugebildete, in der Retorte bleibende Jodid enthält in der Regel noch etwas jodwasserstoffs. Diäthylanilin beigemengt, sofern das durch Kali ausgeschiedene Oel selbst in vielem Wasser nicht wieder völlig löslich ist. Durch Digestion mit Silberoxyd werden beide Basen abgeschieden; allein da das Diäthylanilin in Wasser unlöslich ist, so bleibt es mit dem überschüssigen Silberoxyd gemengt, während sich das Triäthylophenylammoniumoxydhydrat mit stark alkalischer Reaction und bitterem Geschmack in Wasser löst. Das Platinsalz dieser Base, aus der mit Salzsäure gesättigten Lösung durch Platinchlorid gefällt, ist ein blafsgelber, amorpher, in Wasser fast unlöslicher, in Alkohol und in Aether ganz unlöslicher Niederschlag von der Formel $C_{24}H_{20}NCl, PtCl_2 = C_4H_5, C_4H_5, C_4H_5, C_{12}H_5, NCl, PtCl_2$. Mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Oxalsäure und Salzsäure bildet die Base, obwohl weniger leicht krystallisirbare, Salze. — In der Wärme spaltet sich das Triäthylophenylammoniumoxydhydrat in Wasser, Diäthylophenylamin (Diäthylanilin) und in ölbildendes Gas: $C_4H_5, C_4H_5, C_4H_5, C_{12}H_5, NO, HO = 2\,HO + C_4H_5, C_4H_5, C_{12}H_5, N + C_4H_4$.

Methyläthylamylophenylammonium.

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf Aethylamylanilin (erhalten aus Bromamyl und Aethylanilin, oder aus Bromäthyl und Amylanilin, oder noch leichter und schneller aus Jodäthyl und Amylanilin) entsteht unter denselben Erscheinungen, wie vorstehend beschrieben, das Jodid des Methyläthylamylophenylammoniums, gemengt mit jodwasserstoffs. Aethylamylanilin:

$$C_4H_5, C_{10}H_{11}, C_{12}H_5, N + C_2H_3J = C_2H_3, C_4H_5, C_{10}H_{11}, C_{12}H_5, NJ.$$

Das entsprechende Oxyd erhält man, wie oben, durch Behandlung der klaren Lösung des Products mit Silberoxyd, wo das Aethylamylanilin mit Silberoxyd ungelöst

bleibt, während die neue Base mit stark alkalischer Reaction sich auflöst. Die Analyse ihres Platinsalzes ergab die Formel $C_{28}H_{24}NCl$, $PtCl_2 = C_2H_3, C_4H_5, C_{10}H_{11}, C_{12}H_5, NCl, PtCl_2$. — In der Wärme zerfällt das Methyläthylamylophenylammoniumoxydhydrat in Wasser, ölbildendes Gas und in eine neue Nitrylbase, das Methylamylophenylamin:

Methyläthylamylophenylammonium.

$C_2H_3, C_4H_5, C_{10}H_{11}, C_{12}H_5, NO, HO = 2HO + C_2H_3, C_{10}H_{11}, C_{12}H_5, N + C_4H_4$.

Methylamylophenylamin.

Das *Methylamylophenylamin* ist ein Oel von angenehmem, dem des Amylanilins ähnlichem Geruch; es ist beinahe unlöslich in Wasser. Sein Platinsalz ist nach der Formel $C_{24}H_{19}N, HCl, PtCl_2 = C_2H_3, C_{10}H_{11}, C_{12}H_5, N, HCl, PtCl_2$ zusammengesetzt.

Behandelt man Jodmethyl mit concentrirtem wässerigem Ammoniak, so enthält die gelbe und stark saure Flüssigkeit nach dem Oeffnen der Sideröhre neben Jodammonium noch 4 andere Jodide, zusammengesetzte Ammoniumverbindungen, in welchen 1, 2, 3 und 4 Aeq. Wasserstoff durch ebensoviel Methyläquivalente ersetzt sind. Neben Jodammonium erzeugt sich das Tetramethylammoniumjodid in überwiegender Menge. Letzteres setzt sich beim Erkalten der Lösung in blendend weifsen, flachen Nadeln ab, die sich nur schwierig in kaltem Wasser lösen und durch Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht rein erhalten werden. Die anderen Salze bleiben in der Mutterlauge. — Bei der Leichtigkeit, mit der sich das Jodmethyl umsetzt, ist keine hohe Temperatur erforderlich; die Reaction ist in wenigen Stunden vollendet, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man eine alkoholische Ammoniaklösung anwendet.

Tetramethylammonium.

Das *Tetramethylammoniumjodid*, $C_8H_{12}NJ = C_2H_3, C_2H_3, C_2H_3, C_2H_3, NJ$, ist etwas weniger in Wasser löslich, als die entsprechende Aethylverbindung; die Auflösung ist völlig neutral und schmeckt äufserst bitter. Es ist fast unlöslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether und nur wenig löslich in alkalischer Flüssigkeit. Durch Behandlung mit Silberoxyd gewinnt man daraus das entsprechende, der Aethyl-

Tetramethylammonium. base sehr ähnliche Oxyd. Die Lösung des letzteren trocknet im luftleeren Raum über Schwefelsäure zu einer krystallinischen Masse ein, die mit Begierde Wasser und Kohlensäure anzieht. Mit Säuren liefert es krystallisirbare Salze, von denen das salpeters. besonders schöne, lange glänzende Nadeln bildet. Das Platinsalz ist etwas löslicher als die entsprechende Aethylverbindung und krystallisirt in tief orangegelben, wohl ausgebildeten Octaëdern; durch Umkrystallisiren vermindert sich sein Platingehalt, wie bei mehreren anderen dieser Verbindungen; seine Formel ist $C_8H_{12}NCl$, $PtCl_2 = C_2H_3, C_2H_3, C_2H_3, C_2H_3, NCl, PtCl_2$. — Bei der Destillation bläht sich das Tetramethylammoniumoxyd stark auf und verflüchtigt sich alsdann vollkommen, ohne dafs sich ein permanentes Gas entwickelt; das Destillat ist stark alkalisch. Hofmann verspricht eine nähere Untersuchung dieser Umsetzung. — Die Mutterlauge des Tetramethylammoniumjodids, die neben den Zwischenjodiden hauptsächlich Jodammonium enthält, liefert die entsprechenden Basen durch Destillation mit Kali, jedoch bei so vorwaltendem Ammoniak, dafs eine Trennung nur mittelst der Platinsalze zu hoffen ist. Hofmann constatirte nur die Anwesenheit des Methylamins, C_2H_5N, durch die Analyse des Platinsalzes.

Amylamin. Durch die nur langsam vor sich gehende Einwirkung von Ammoniak auf Jodamyl bilden sich, wie in der Methylreihe, ebenfalls fünf Jodide, worunter die des Amylamins und Diamylamins in geringster Menge vorhanden sind. Das Amylamin erhält man jedoch leichter nach dem von Wurtz beschriebenen Verfahren, durch Zersetzung von cyans. Amyloxyd mittelst Kalihydrat.

Diamylamin. Ein Gemenge von Amylamin und Bromamyl verwandelt sich, langsam in der Kälte, rasch bei 100°, in eine weifse Krystallmasse von bromwasserstoffs. Diamylamin, das in gewöhnlicher Weise zerlegt wird. Das reine Diamylamin ist ein leichtes, in Wasser nur wenig, aber mit alkalischer Reaction lösliches Oel. Es riecht aromatisch, eigen-

thümlich, nicht unangenehm, ähnlich dem Amylamin und schmeckt stark brennend. Sein nicht genau ermittelter Siedepunct liegt bei etwa 170°. Mit Säuren bildet es in kaltem Wasser ziemlich unlösliche, aus heifsem Wasser umkrystallirbare Salze. Das salzs. Salz ist $C_{20}H_{23}N$, HCl = H, $C_{10}H_{11}$, $C_{10}H_{11}$, N, HCl; das in Wasser leichter lösliche Platinsalz $C_{20}H_{23}N$, HCl, $PtCl_2$.

Diamylamin.

Das *Triamylamin* entsteht aus dem Diamylamin, wie letzteres aus dem Amylamin; vollkommen rein erhält man es auch durch Destillation des sogleich zu beschreibenden Tetramylammoniumoxydhydrats. Es ist dem Diamylamin in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften sehr ähnlich, siedet aber bei 257°. Das salzs. Salz, $C_{30}H_{33}N$, HCl = $C_{10}H_{11}$, $C_{10}H_{11}$, $C_{10}H_{11}$, N, HCl, scheidet sich beim Zusammenbringen der Base mit concentrirter Salzsäure als perlmutterglänzende Krystallmasse aus; das Platinsalz, $C_{30}H_{33}N$, HCl, $PtCl_2$, fällt als zähe Masse nieder, die nach und nach krystallinisch erstarrt.

Triamylamin.

Eine Mischung von Triamylamin und Jodamyl erstarrt nach 3- bis 4tägigem Sieden zu fester fettartiger Krystallmasse von Tetramylammoniumjodid. Mit concentrirtem Ammoniak und Jodamyl geht dieselbe Reaction, obwohl weit langsamer, vor sich, so dafs sie nach mehrwöchentlichem Sieden noch unvollendet ist. Durch Destillation für sich entfernt man zuerst das überschüssige Jodamyl, sodann mittelst Kali das Ammoniak und die niedrigeren Amylbasen; das Tetramylammoniumjodid bleibt als schweres, beim Erkalten stearinartig erstarrendes Oel zurück. Es löst sich nur schwierig in Wasser zu einer überaus bitteren Flüssigkeit, aus welcher es durch Alkalien in krystallinischer Form wieder gefällt wird. Beim Trocknen wird es schwach gelb. Seine Formel ist $C_{40}H_{44}NJ = C_{10}H_{11}$, $C_{10}H_{11}$, $C_{10}H_{11}$, $C_{10}H_{11}$, NJ. — Erhitzt man das Jodid mit Silberoxyd zum Sieden, so entsteht eine alkalische, sehr bittere Lösung von Tetramylammoniumoxydhydrat, das in Wasser weniger löslich ist, als die entsprechenden Methyl-

Tetramylammonium.

Tetramyl-ammonium.

und Aethylverbindungen. Vermischt man die Lösung der Base mit Kalilauge, so scheidet sie sich als Oelschicht oben ab; dasselbe tritt ein bei starkem Abdampfen; in letzterem Fall erstarrt das Oel allmälig zur Krystallmasse. Eine mäfsig concentrirte Lösung setzt in einer kohlensäurefreien Atmosphäre nach einiger Zeit prächtige, oft zolllange und dicke, nur wenig zerfliefsliche Krystalle ab, welche eine Verbindung von Tetramylammoniumoxydhydrat mit einer gewissen, noch nicht ermittelten Menge von Krystallwasser sind. Beim Erwärmen schmelzen diese Krystalle im Krystallwasser und liefern beim Verdampfen eine zähe, halbfeste, durchsichtige und sehr zerfliefsliche Masse von Tetramylammoniumoxydhydrat, $C_{10}H_{11}$, $C_{10}H_{11}$, $C_{10}H_{11}$, $C_{10}H_{11}$, NO, HO. — Schon im Wasserbade zerfällt diese Verbindung unter Bildung einer kleinen Menge von Triamylamin; in höherer Temperatur vollendet sich diese Reaction mit vollkommener Regelmäfsigkeit, indem sich mit der Base gleichzeitig ein brennbarer Kohlenwasserstoff entwickelt, der wahrscheinlich Amylen, $C_{10}H_{10}$, ist. Die Zerlegung geschieht demnach, analog der des entsprechenden Aethylkörpers, nach der Gleichung: $C_{10}H_{11}$, $C_{10}H_{11}$, $C_{10}H_{11}$, $C_{10}H_{11}$, NO, HO = 2 HO + $C_{10}H_{11}$, $C_{10}H_{11}$, $C_{10}H_{11}$, N + $C_{10}H_{10}$. — Das schwefels. Tetramylammoniumoxyd schiefst in langen, haarartigen Fäden, das salpeters. in Nadeln, das oxals. in grofsen, wohlausgebildeten Platten, die äufserst bitter und zerfliefslich sind, an; das salzs. Salz krystallisirt in palmzweigartigen Blättern. Das Platinsalz bildet einen blafsgelben, käsigen Niederschlag, der sich allmälig in orangegelbe Nadeln umsetzt; seine Formel ist: $C_{40}H_{44}NCl$, $PtCl_2$.

Theorie der zusammengesetzten Ammoniumbasen.

Hofmann knüpft an den experimentalen Theil seiner schönen Untersuchung, über welche wir im Vorstehenden berichtet haben, eine allgemeine Betrachtung über die Constitution der von ihm früher und jetzt beschriebenen Basen, welche er in einer Tabelle zusammenstellt. Als allgemeines Resultat ergiebt sich, dafs durch die Einwirkung der Bro-

Theorie der zusammengesetzten Ammoniumbasen.

mide und Jodide der Alkoholradicale die Bildung von vier verschiedenen Gruppen organischer Basen bedingt wird; von diesen sind die Glieder dreier Gruppen, welche dem Ammoniak, H_3N, entsprechen, flüchtig, während die der vierten Gruppe, welche dem Ammoniumoxyd, H_4NO, entspricht, sich in höherer Temperatur zerlegen. Er betrachtet letztere, sofern sie leicht aus ersteren entstehen und wieder in dieselben zurückgeführt werden können, als Verbindungsglied zwischen flüchtigen und nicht flüchtigen Alkaloïden, und erinnert daran, dafs viele natürliche Alkaloïde bei der Destillation für sich oder mit Kalihydrat, also unter denselben Verhältnissen wie die fixen gepaarten Ammoniumverbindungen, flüchtige gepaarte Ammoniake liefern. So zeige z. B. Chinin und Leucolin dieselbe Differenz in der elementaren Zusammensetzung wie Tetramethylammoniumoxydhydrat und Trimethylamin :

$$\underset{\text{Chinin}}{C_{20}H_{12}NO_2} - C_2H_4O_2 = \underset{\text{Leucolin.}}{C_{18}H_8N}$$

$$\underset{\text{Tetramethylammoniumoxydhydrat.}}{C_8H_{13}NO_2} - C_2H_4O_2 = \underset{\text{Trimethylamin.}}{C_6H_9N}$$

Leucolin geht in der That, bei Behandlung mit Jodmethyl, in ein neues, dem jodwasserstoffs. Chinin dem Ansehen nach sehr ähnliches krystallinisches Jodid über, dessen nähere Untersuchung von Hofmann versprochen ist. Ein ähnliches Resultat liefern Nicotin und Coniin, bei Behandlung mit Jodäthyl.

Die von Hofmann im Sinne der Ammoniumtheorie adoptirte Ansicht über die Constitution der von ihm beschriebenen Basen ergiebt sich am besten aus folgender Zusammenstellung der Aethylammoniumgruppe und mehrerer anderer Ammoniumverbindungen :

Ammoniumchlorid	$H_4\ NCl.$
Aethylammoniumchlorid	$\left.\begin{matrix}H_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}NCl.$
Diäthylammoniumchlorid	$\left.\begin{matrix}H_2\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}NCl.$
Triäthylammoniumchlorid	$\left.\begin{matrix}H\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}NCl.$

Theorie der zusammengesetzten Ammoniumbasen.

Teträthylammoniumchlorid	$(C_4H_5)_4$ NCl.
Reiset's Platinammoniumsalze	$\left.\begin{matrix}H_3\\Pt\end{matrix}\right\}$ NX.
Schwefels. Silberoxydammoniak (Argentammoniumsulfanid)	$\left.\begin{matrix}H_3\\Ag\end{matrix}\right\}$ N, SO_4.
Kupferchloridammoniak (Cuprammoniumchlorid)	$\left.\begin{matrix}H_3\\Cu\end{matrix}\right\}$ N, Cl.
Weifser Präcipitat (Dimercurammoniumchlorid)	$\left.\begin{matrix}H_2\\Hg_2\end{matrix}\right\}$ NCl.
Reiset's erstes Chlorid (Ammonioplatammoniumchlorid)	$\left.\begin{matrix}H_2\\Pt\\(H_4N)\end{matrix}\right\}$ NCl.
Schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak (Ammoniocuprammoniumsulfanid)	$\left.\begin{matrix}H_2\\Cu\\(H_4N)\end{matrix}\right\}$ N, SO_4.
Salpeters. Silberoxyd-Ammoniak (Ammonioargentammoniumnitranid)	$\left.\begin{matrix}H_2\\Ag\\(NH_4)\end{matrix}\right\}$ N, NO_6.

Gerhardt (1) betrachtet andererseits — um die Anomalie in der Flüchtigkeit und Löslichkeit der vierfach-äthylirten Verbindungen zu umgehen — die vier Reihen von Salzen der Hofmann'schen Basen als directe Verbindungen der (dem Ammoniak entsprechenden) ein-, zwei- oder dreifach äthylirten Basen mit Säuren; bei den vierfach äthylirten Salzen erstrecke sich der Ersatz des Wasserstoffs auch auf die Säure. Die Teträthylammoniumsalze enthielten hiernach die nämliche Base, wie die Triäthylammoniumsalze; sie verhielten sich aber zu letzteren, wie die ätherschwefels. Salze zu den schwefels.; das ätherschwefels. Triäthylamin müsse identisch sein mit dem schwefels. Teträthylammoniumoxyd. Das Hydrat des Teträthylammoniumoxyds sei schon ein Salz, nämlich äthers. *(vinate)* Triäthylamin, wie sich aus den folgenden von ihm aufgestellten Formeln ergiebt ($Ae = C_4H_5$):

$O_2\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$, H_3N = Ammoniumoxydhydrat, unbeständig, in Ammoniak und Wasser zerfallend.

$O_2\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$, H_2AeN = Aethylammoniumoxydhydrat, unbeständig, in Aethylamin und Wasser zerfallend.

$O_2\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$, H,Ae_2N = Diäthylammoniumoxydhydrat, unbeständig.

(1) Laur. u. Gerh. C. R. 1851, 208.

Theorie der zusammengesetzten Ammoniumbasen.

$O_2\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right., Ae_3N$ = Triäthylammoniumoxydhydrat, unbeständig.

$O_2\left\{\begin{matrix}Ae\\H\end{matrix}\right., Ae_3N$ = Teträthylammoniumoxydhydrat, beständig, nur in hoher Temperatur in Wasser, Triäthylamin und C_4H_4 zerfallend.

Hieraus erkläre sich auch, warum sich das Jodäthyl nicht mit dem Teträthylammoniumoxydhydrat direct vereinige, wie mit den 3 andern Basen, sondern — wie die Jodwasserstoffsäure das Wasser — das äthylirte Wasser (den Alkohol) ersetze, dessen Freiwerden von Hofmann nachgewiesen wurde.

R. Wagner (1) hat zur Entscheidung der Frage, ob der weiſse Präcipitat *Mercuramin* enthalte, d. h. Ammoniak, in welchem ein Theil des Wasserstoffs durch Quecksilber vertreten sei, versucht, dasselbe durch Behandlung mit Amylmercaptan in das entsprechende Amylamin überzuführen, also das Quecksilber durch ein Alkoholradical zu ersetzen. Fügt man dem mit Wasser angerührten weiſsen Präcipitat tropfenweise Amylmercaptan zu (mit trockenem Präcipitat findet heftige Erhitzung statt), bis der Geruch des letzteren nicht mehr verschwindet, so erhält man einen weiſsen nicht krystallinischen Körper, der nach dem Trocknen bei 100° durch trockne Destillation zu Schwefelquecksilber und zu salzs. Amylamin, das sich als salmiakartiger Beschlag im Retortenhalse absetzt, wird. Die Anwesenheit dieser Base in dem Destillationsproduct wurde durch die Analyse des Platinsalzes festgestellt. — Die vorsichgehende Zersetzung erklärt sich aus der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}Hg\\H_2\end{matrix}\right\} N, HgCl + C_{10}H_{11}S, HS = C_{10}H_{11}S, HgS + \left.\begin{matrix}Hg\\H_2\end{matrix}\right\} N, HCl.$$

Die letzteren beiden Verbindungen zerfallen beim Erhitzen zu Schwefelquecksilber (2 HgS) und zu salzs. Amylamin $C_{10}H_{11}$, H_2, N, HCl. — Da sich bei diesem Versuche Amylamin und nicht Diamylamin bildete, so glaubt R. Wagner, daſs der weiſse Präcipitat Hg, H_2, N, HgCl und nicht Hg_2H, N, HCl sei. In gleicher Weise müſste das Stick-

(1) J. pr. Chem. LIII, 378; Pharm. Centr. 1851, 673.

stoffquecksilber — wenn es Ammoniak ist, worin aller Wasserstoff durch Quecksilber vertreten ist — durch Behandlung mit Schwefeläthyl, neben Schwefelquecksilber, Triäthylamin liefern.

Dinitranilin.

J. Gottlieb (1) hat nach einer vorläufigen Mittheilung mehrere vom Dinitranilin sich ableitende Basen erhalten; wir werden nach erfolgter ausführlicherer Mittheilung auf diese Untersuchungen zurückkommen.

Alkohole und dahin Gehöriges. Substanzen im rohen Holzgeist.

Völckel (2) hat die im rohen Holzgeist enthaltenen Substanzen untersucht, welche sich nur schwierig oder gar nicht mit Chlorcalcium verbinden; seine Untersuchung enthält wesentlich eine Prüfung der Angaben, welche Schweizer und Weidmann (3) über diesen Gegenstand gemacht haben; wir können hier nur die Endresultate hervorheben. Nach Schweizer und Weidmann bestehen jene Substanzen hauptsächlich aus zwei Körpern, Xylit und Mesit. Völckel behandelte rohen Holzgeist wiederholt mit Chlorcalcium und destillirte im Wasserbad ab; die so erhaltene Flüssigkeit zeigte einen von 55 bis 120° steigenden Siedepunkt. Aus dem bei 55 bis 71° Uebergehenden konnte durch Behandlung mit Chlorcalcium keine reine Substanz erhalten werden; nach Völckel's Ansicht ist Schweizer und Weidmann's Xylit ein Gemenge von essigs. Methyloxyd, Aceton und einer mit letzterem isomeren Substanz, auf welche er die Bezeichnung Xylit überträgt. Diesen Xylit glaubt er durch vielfaches Umdestilliren des bei 61 bis 70° Uebergehenden rein dargestellt zu haben, als eine farblose, brennbare, eigenthümlich riechende und

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 241. — (2) Pogg. Ann. LXXXIII, 272. 557; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 309; Pharm. Centr. 1851, 871; J. pr. Chem. LIV, 181; Chem. Gaz. 1852, 101. — (3) Pogg. Ann. XLIX, 135; Ann. Ch. Pharm. XXXVI, 305; Berzelius' Jahresber. XXI, 486.

brennend schmeckende Flüssigkeit von 0,805 spec. Gew. und 61 bis 62° Siedepunkt, die mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar ist, aus der wässerigen Lösung durch Zusatz von Chlorcalcium oder Alkali ausgeschieden wird, und im reinen Zustand sich mit Chlorcalcium nur sehr schwierig verbindet. Er nimmt dafür die Formel $C_{12}H_{12}O_4$ an. Die Zersetzungen des Xylits durch festes Aetzkali oder Schwefelsäure beruhen nach ihm wesentlich auf Austreten von Wasser; für die s. g. Xylitnaphta nimmt er die Formel $C_{12}H_{11}O_3$, für das s. g. Xylitöl die Formel $C_{12}H_6O$ an. Die Flüssigkeit, welche sich bei Destillation von Schweizer und Weidmann's Xylit mit Schwefelsäure bilden soll, und als Mesiten bezeichnet wurde, ist nach Völckel ein Gemisch von reinem Xylit mit essigs. Methyloxyd (über das zugleich sich bildende s. g. Methol vgl. bei den flüchtigen Oelen). — Das bei 70 bis 90° Uebergehende, auch Schweizer und Weidmann's Mesit, betrachtet Völckel als mit Aceton oder Xylit gleich zusammengesetzt; das bei höherer Temperatur Uebergehende enthalte Zersetzungsproducte, entstanden aus dem Xylit durch Austreten von Wasser.

Substanzen im rohen Holzgeist.

Hinsichtlich flüchtiger Oele im rohen Holzgeist vgl. bei den flüchtigen Oelen.

Einwirkung von Chlorcyan auf Holzgeist.

Echevarria (1) hat die Einwirkung des Chlorcyans auf Holzgeist untersucht. Bei dem Einleiten von Chlorcyan in Holzgeist, dem etwas Wasser zugesetzt ist, zeigt sich erst bei Sättigung der Flüssigkeit Einwirkung; die Flüssigkeit kommt dann in's Sieden und trübt sich unter Abscheidung von Chlorammonium. Bei dem Einengen des Filtrats durch Destillation scheidet sich noch mehr Chlorammonium aus, welches abgesondert wird; wenn der Siedepunkt der Flüssigkeit auf 140° gestiegen ist, wird die Vorlage gewechselt und das bis zu 180 bis 190° Uebergehende für sich auf-

(1) J. pharm. [3] XIX, 322; Compt. rend. XXXII, 597; Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 110; J. pr. Chem. LIII, 120; Pharm. Centr. 1851, 519.

Einwirkung von Chlorcyan auf Holzgeist.

gefangen. Aus diesem Destillat scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle von *Urethylan* $C_4H_5NO_4$ ab, welche Verbindung früher von Dumas durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorkohlensäure-Methyläther erhalten worden war. Die Bildung des Urethylans erklärt sich nach der Gleichung $C_2H_4O_2 + C_2NCl + 2\ HO = C_4H_5NO_4 + HCl$; durch die Zersetzung des Chlorcyans durch das vorhandene Wasser bildet sich auch Ammoniak; Entwicklung von Chlormethyl oher gleichzeitige Bildung. von kohlens. Methyloxyd liefs sich nicht nachweisen. — Das Urethylan bildet Tafeln, die sich von einem schiefen rhombischen Prisma ableiten, ist nicht zerfliefslich, schmilzt bei 52 bis 55°, erstarrt bei 52° (bei der geringsten Spur Feuchtigkeit erst bei 50°), kommt bei 177° in's Sieden und verflüchtigt sich ohne Zersetzung; das spec. Gew. des Dampfes ist 2,62, einer Condensation auf 4 Volume entsprechend. 100 Wasser lösen bei 11° 217 Urethylan, 100 Alkohol bei 15° 73 Urethylan; in Aether ist es weniger löslich. Schwefelsäure, die mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, zersetzt das Urethylan beim Erhitzen zu Kohlensäure, Holzgeist und schwefels. Ammoniak ($C_4H_5NO_4 + HO, SO_3 + 2\ HO = NH_4O, SO_3 + C_2H_4O_2 + 2\ CO_2$); bei Anwendung concentrirter Schwefelsäure wird die Flüssigkeit geschwärzt, und schweflige Säure und brennbare Gase entwickeln sich. Kali zerlegt das Urethylan zu Holzgeist, Ammoniak und Kohlensäure.

Substitutionsproducte des Methyläthers.

Die aus dem Methyläther C_2H_3O sich ableitenden Substitutionsproducte C_2H_2ClO und C_2HCl_2O zeigen, wie jener, für diese Formeln im Dampfzustand eine Condensation auf 2 Volume; das letzte Substitutionsproduct C_2Cl_3O soll hingegen nach Regnault (1), welcher dessen Dampfdichte nach Gay-Lussac's Methode = 4,670 fand, Condensation auf 4 Volume zeigen. Nach Gerhardt's Ansichten müfste, wenn die Formel wirklich 4 Volumen Dampf entspräche, die Anzahl der Chloratome und die der Sauerstoffatome

(1) Ann. ch. phys. [2] LXXI, 396.

durch 2 theilbar sein. Gerhardt (1) hat, hieran und an die Zersetzung der entsprechenden Aethylverbindung C_4Cl_5O durch die Wärme erinnernd, die Vermuthung ausgesprochen, die Verbindung C_2Cl_3O zerfalle bei dem Erhitzen zu Chlorkohlenoxyd CClO und Chlorkohlenstoff CCl_2; der Dampf, dessen Dichtigkeit Regnault bestimmte, sei ein Gemenge gleicher Volume beider letzteren Körper gewesen (nach welcher Annahme sich ein mit Regnault's Versuch gut stimmendes Resultat für die Dichtigkeit berechnet), und der von Regnault für die Verbindung C_2Cl_3O angegebene Siedepunkt (gegen 100°) sei eigentlich die Zersetzungstemperatur.

Substitutionsproducte des Methyläthers.

Chloroform.

Nach Chautard (2) bildet sich bei der Destillation von 24 Theilen Wasser, 8 Chlorkalk und 1 Terpentinöl (nachdem durch rasches Erwärmen die Einwirkung eingeleitet ist, geht die Destillation auch ohne weiteres Erhitzen vor sich) unter starkem Aufblähen des Gemisches und Kohlensäureentwicklung Chloroform; in dem Rückstand ist Ameisensäure enthalten. Auch Citronenöl, Bergamottöl, Copaivaöl und Pfeffermünzöl geben bei dieser Behandlung Chloroform. — Nach Soubeiran (3) erhält man so aus Terpentinöl nur wenig Chloroform, die Einwirkung ist schwierig zu mäfsigen und das erhaltene Chloroform, wenn auch unter 62° rectificirt, entwickelt beim Verdunsten den Geruch nach Terpentinöl.

Stibmethyl und Stibmethylium.

Landolt (4) hat das dem Stibäthyl (5) entsprechende Stibmethyl untersucht, und vorläufig die Resultate mitgetheilt. Es wurde in derselben Weise, wie das Stibäthyl, durch Destillation von wasserfreiem Jodmethyl mit einem

(1) Laur. u. Gerh. C. R. 1851, 112. — (2) J. pharm. [3] XXI, 88; im Ausz. Compt. rend. XXXIII, 671; Instit. 1851, 402; J. pr. Chem. LV, 117. — (3) J. pharm. [3] XXI, 94. — (4) Mittheilungen der Züricher naturf. Gesellsch. Nr. 61; Ann. Ch. Pharm LXXVIII, 91; J. pr. Chem. LII, 385; Instit. 1851, 142; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 233; Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 226; J. pharm. [3] XX, 65. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1850, 470.

Stibmethyl und Stibmethylium.

Gemenge von Antimonkalium und Quarzsand erhalten; es bildet eine farblose schwere Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, ist in Wasser unlöslich, in Weingeist schwerlöslich, in Aether leichtlöslich; an der Luft entwickelt es dicke weifse Dämpfe, entzündet sich dann und verbrennt mit weifser Flamme unter Abscheidung von Antimon. Wie das Stibäthyl vereinigt sich auch das Stibmethyl $(C_2H_3)_3Sb$ mit 2 Aeq. Sauerstoff zu einer Basis, welche 2 Aeq. Säure sättigt, mit 2 Aeq. Schwefel, Chlor und andern Salzbildern; die Eigenschaften dieser Verbindungen sind von denen der entsprechenden Stibäthylverbindungen nicht wesentlich verschieden.

Löwig und Schweizer (1) beobachteten bei der Bereitung des Stibäthyls aus Antimonkalium und Jodäthyl, dafs sich in dem zuerst Uebergehenden öfters farblose Krystalle bildeten, welche sie für Jodstibäthyl hielten. Landolt fand bei der Untersuchung der entsprechenden Methylverbindung, dafs sie in eine andere Reihe gehört, nicht Jodstibmethyl $(C_2H_3)_3Sb, J_2$ ist, sondern die Zusammensetzung $(C_2H_3)_4Sb, J$ hat. Diese letztere Verbindung, *Jodstibmethylium*, bildet sich bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Stibmethyl; die entstehende weifse krystallinische Masse wird zwischen Papier getrocknet und aus Wasser oder Weingeist umkrystallisirt. Sie bildet sechsseitige Tafeln, ist in Wasser und in Weingeist leicht, in Aether schwer löslich, schmeckt salzig und dann bitter. Beim Erhitzen in einer Glasröhre bildet das Jodstibmethylium selbstentzündliche Dämpfe, und antimonige Säure wird abgeschieden; aus der wässerigen Lösung wird durch Silbersalze das Jod ausgefällt, durch Säuren wird letzteres ausgeschieden. (Die von Löwig und Schweizer beobachteten Krystalle hält Landolt für die entsprechende Verbindung $(C_4H_5)_4Sb, J$, welche auch durch Einwirkung von Jodäthyl auf Stibäthyl gebildet wird; durch Einwirkung von Jodmethyl

(1) Jahresber. f. 1850, 471.

Stibmethyl und Stibmethylium.

auf Stibäthyl wurden Krystalle von der Zusammensetzung $(C_4H_5)_3(C_2H_3)Sb$, J erhalten.) — *Chlorstibmethylium*, $(C_2H_3)_4Sb$, Cl, erhält man durch Abdampfen der Jodverbindung mit concentrirter Salzsäure, oder durch Zersetzung derselben mit Quecksilberchlorid (wo sich Jodquecksilber ausscheidet), oder am besten durch Sättigung von Stibmethyliumoxyd mit Salzsäure; nach dem Abdampfen bleiben weifse Krystalle, die in Wasser leicht, in Weingeist schwerer, in Aether gar nicht löslich sind, und bitter schmecken. — Bei Behandlung der wässerigen Lösung der Jodverbindung mit frisch gefälltem Silberoxyd bildet sich Jodsilber, und die Flüssigkeit hinterläfst im leeren Raum über Schwefelsäure verdunstet eine weifse krystallinische Masse. Das *Stibmethyliumoxyd*, $(C_2H_3)_4Sb$, O, ist eine sehr starke Base, die sehr ätzend wirkt, in Wasser und in Weingeist sich leicht, in Aether nicht löst, nur wenig flüchtig ist, jedoch an einem über die Lösung gehaltenen Tropfen Salzsäure weifse Nebel bildet, Ammoniak aus seinen Salzen austreibt, Schwefel bei dem Kochen auflöst und sich überhaupt, namentlich gegen Metallsalze, dem Kali äufserst ähnlich verhält. Langsam erhitzt verflüchtigt sich die trockene Base ohne Zersetzung, rasch erhitzt entwickelt sie Dämpfe, die sich an der Luft unter Abscheidung von Antimon entzünden. — Wird zu einer Lösung der Jodverbindung so lange eine siedende Lösung von schwefels. Silberoxyd gesetzt, als sich noch Jodsilber niederschlägt, und das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft, so erhält man saures *schwefels. Stibmethyliumoxyd*, $(C_2H_3)_4SbO, SO_3 + HO, SO_3$, in harten quadratischen Tafeln, die in Wasser und in Weingeist löslich sind. Nach dem Sättigen der concentrirten Lösung dieses Salzes mit der Base und Zusatz von ätherhaltigem Weingeist scheidet sich das neutrale Salz in Oeltropfen aus, die nachher an der Luft fest werden; dieses bildet vierseitige Prismen. — Das *salpeters. Stibmethyliumoxyd*, in entsprechender Weise dargestellt, ist ein in Wasser leicht lösliches Salz, das in kleinen Nadeln krystallisirt und beim

Erhitzen verpufft. — Das saure *kohlens. Stibmethyliumoxyd* wird durch Einleiten von kohlens. Gas in die wässerige Lösung der Base erhalten; es krystallisirt in kleinen sternförmig gruppirten Nadeln und ist in Wasser leicht löslich.

Alkohol.

Dublanc (1) hat Conaty's auf die Ermittelung des Siedepunkts gegründetes Instrument (2) zur Bestimmung des Alkoholgehalts von Flüssigkeiten, wie es Lerebours und Secretan ausführen, beschrieben. — Gorgeu (3) empfiehlt zur Erkennung eines Gehalts an Wasser in Alkohol und allgemein in allen in Benzol löslichen Flüssigkeiten, einen Tropfen derselben zu mit Wasser gesättigtem Benzol zu setzen und zu beobachten, ob Lösung unter Trübung eintritt (Weingeist, welcher über 33 pC. Wasser enthält, sinkt im Benzol ohne Lösung und Trübung unter). Auch Terpentinöl eignet sich zu dieser Probe, ist zwar etwas weniger empfindlich, wird aber von Gorgeu für die Ermittlung eines Wassergehalts in Aetherarten vorgezogen. Im Alkohol lasse sich so ein Wassergehalt von 0,7 bis 0,8 pC., in Aetherarten einer von 0,3 bis 0,4 pC. nachweisen. Gorgeu knüpft hieran noch Mittheilungen über die Entwässerung des Weingeists.

Nach Pierre (4) löst Weingeist von 0,836 spec. Gew. bei 17°,5 und 758^{mm} Barometerstand sein 327faches Volum (oder 0,584 faches Gewicht) salzs. Gas, wobei sich sein Volum um 0,324 vermehrt und das spec. Gew. auf 1,005 steigt.

Zersetzung des Alkohols durch Hitze.

Berthelot (5) untersuchte die Zersetzungsproducte des Alkohols bei dem Durchleiten desselben durch eine glühende, mit Bimssteinstücken gefüllte Porcellanröhre; die Zersetzungsproducte wurden in erkalteten und in verschiedene Reagentien enthaltenden Gefäfsen aufgefangen. Unter

(1) J. pharm. [3] XX, 332. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 683; f. 1849, 409; f. 1850, 455. 611. — (3) J. pharm. [3] XXI, 259; Compt. rend. XXXIII, 690; Arch. ph. nat. XIX, 62; J. pr. Chem. LV, 114; Pharm. Centr. 1852, 131. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXXI, 135. — (5) In der S. 437 angef. Abhandl.

ihnen fanden sich : Naphthalin; Benzol (welches in der vorgeschlagenen rauchenden Salpetersäure zu Nitrobenzol wurde); Phenol; Essigsäure?; Aldehyd; eine gelbliche feste Substanz, deren ätherische Lösung Dichroismus mit gelber und blauer Farbe zeigte; eine röthlich-braune, nach Moschus riechende Substanz; eine gelblich-braune Substanz von knoblauchartigem, an den der Holzgeistöle erinnerndem Geruch, welche ein Gemenge eines festen mit einem flüssigen Körper war. Die entweichenden Gase bestanden etwa zum dritten Theil aus ölbildendem Gas, aus etwas Wasserstoff, Kohlenoxyd und wahrscheinlich Sumpfgas; sie rochen stark nach Seefischen.

Zersetzung des Alkohols durch Hitze.

A. Wurtz (1) hat die Einwirkung des Chlorcyans auf Alkohol untersucht. Das Chlorcyan (vgl. S. 378) löst sich in jedem Verhältnifs in Alkohol, ohne sogleich darauf einzuwirken; nach einigen Tagen beginnt eine Abscheidung von Chlorammonium (manchmal tritt die Einwirkung plötzlich und sehr heftig ein). Durch die Gegenwart einer gewissen Menge Wasser und Sonnenlicht oder einer Temperatur von 80° wird die Einwirkung beschleunigt. In der von dem Chlorammonium abfiltrirten Flüssigkeit sind etwas Chloräthyl, Urethan und kohlens. Aethyloxyd in Alkohol gelöst enthalten, die durch Destillation getrennt werden. Zuerst geht das Chloräthyl über, zwischen 90 und 130° Alkohol und kohlens. Aethyloxyd, und über 130° (nach Beseitigung des bis dahin neuerdings ausgeschiedenen Chlorammoniums) bis zu 180° Urethan, welches zu Krystallen erstarrt. Für das *Urethan* (2) wurde die Formel $C_6H_7NO_4$

Einwirkung von Chlorcyan auf Alkohol.

(1) In der S. 377 angef. Abhandl.; auch (namentlich hinsichtlich der Bildung von kohlens. Aethyloxyd) Compt. rend. XXXII, 595; Instit. 1851, 131; J. pr. Chem. LIII, 118; Pharm. Centr. 1851, 518. — (2) R. Wagner (J. pr. Chem. LIII, 121; J. pharm. [3] XXI, 235) hat die Ansicht ausgesprochen, das *Urethan* sei wohl als eine Verbindung von 1 Aeq. Aethylamin mit 2 Aeq. Kohlensäure, das homologe *Urethylan* als eine Verbindung von 1 Aeq. Methylamin mit 2 Aeq. Kohlensäure zu betrachten. A. Wurtz (J. pharm. [3] XXI, 236) spricht sich gegen diese Ansicht aus; bei der Einwirkung von trocknem kohlens. Gas auf wasserfreies

Einwirkung von Chlorcyan auf Alkohol.

bestätigt und die Dampfdichte 3,13 gefunden; es siedet gegen 180° ohne Zersetzung. Das *kohlens. Aethyloxyd* wird aus der zwischen 90 und 130° übergegangenen Flüssigkeit durch Wasser abgeschieden und durch fractionirte Destillation gereinigt; die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_6$ (für eine Condensation des Dampfs auf 4 Volume) wurde dafür bestätigt. — Bei der Einwirkung des Chlorcyans auf den Alkohol gehen gleichzeitig folgende Zersetzungsweisen vor sich:

$$C_4H_6O_2 + C_2NCl + 2\,HO = C_6H_7NO_4 + HCl$$
$$2C_4H_6O_2 + C_2NCl + 2\,HO = C_{10}H_{10}O_6 + NH_4Cl$$

Der gebildete Chlorwasserstoff bewirkt mit einem andern Theil des Alkohols die Bildung von etwas Chloräthyl.

Quecksilberhaltige Zersetzungsproducte des Alkohols.

Wenn man, nach Sobrero und Selmi (1), eine Lösung von Quecksilberchlorid in 40grädigem Weingeist bei etwa 50° mittelst eines reichlichen Ueberschusses einer weingeistigen Lösung von Aetzkali fällt, so bildet sich ein amorpher gelber, in Wasser und in Weingeist unlöslicher Niederschlag, welcher eine Verbindung von Quecksilber mit Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff ist. Ueber 200° erhitzt wird diese Verbindung orangefarbig und zersetzt sich dann unter heftiger Detonation, ohne einen Rückstand zu hinterlassen; feucht erhitzt zersetzt sie sich weniger heftig und giebt dabei Quecksilber, Wasser und Essigsäure. Bei niedrigerer Temperatur oder bei unzulänglichem Zusatz von Kali bereitet detonirt das Präparat weniger stark und hinterläfst es dabei Quecksilberoxyd. Die Verbindung schwärzt sich im directen Sonnenlichte rasch. In Salzsäure löst sie sich unter Bildung einer flüchtigen, stechend riechenden Substanz; in dem Destillat bildet sich auf Zusatz

Aethylamin bildet sich wasserfreies kohlens. Aethylamin, welches hinsichtlich der Zusammensetzung und der Eigenschaften vom Urethan ganz verschieden ist; bei der Zersetzung des Urethans durch Säuren oder Alkalien trennt sich der Stickstoff stets in der Form von Ammoniak, nie in der von Aethylamin. — (1) Compt. rend. XXXIII, 67; Instit. 1851, 284; Rev. scientif. industr. [4] I, 27; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 108; J. pr. Chem. LIII, 382; Pharm. Centr. 1851, 635.

Quecksilberhaltige Zersetzungsproducte des Alkohols.

von salpeters. Silberoxyd aufser Chlorsilber noch ein löslicher krystallisirbarer Körper. Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure lösen die Verbindung unter Bildung krystallisirbarer Substanzen. Die Verbindung treibt bei dem Kochen mit einer Lösung von Chlorammonium das Ammoniak aus, unter Bildung eines krystallisirbaren Körpers; ein solcher bildet sich auch bei dem Sieden jener Verbindung mit einer Lösung von Quecksilberchlorid. Die Verbindung enthält Kohlenstoff und Wasserstoff nicht in dem Verhältnifs, wie der Alkohol, sondern weniger Wasserstoff. Bei langsamem Zusatz einer sehr schwachen Kalilösung zu einer siedenden Lösung von Quecksilberchlorid bildet sich ein von dieser Verbindung verschiedener Körper. — Wird eine Lösung von Quecksilber in Salpetersäure, aus welcher durch Kochen alle salpetrigen Producte ausgetrieben sind, unter 100° in dem bei der Bereitung von Knallquecksilber angewendeten Verhältnifs zu 36grädigem Weingeist gesetzt, so tritt nicht sogleich Einwirkung ein; Erhitzen auf 100° leitet augenblicklich die Bildung einer weifsen krystallinischen Verbindung ein, ohne dafs Gasentwicklung hierbei erfolgt. Diese Verbindung enthält Quecksilberoxyd, Salpetersäure, Kohlenstoff und Wasserstoff, und giebt bei dem Behandeln mit Salzsäure einen flüchtigen Körper von demselben stechenden Geruch, dessen oben erwähnt wurde.

Die Darstellung der im Vorstehenden erwähnten gelben detonirenden Verbindung nach Sobrero und Selmi's Angaben gelang Werther (1) und Brückner (2) nicht. Auch Gerhardt (3) vermochte nicht, die detonirende Verbindung darzustellen; über die aus Alkohol und salpeters. Quecksilberoxyd sich bildende Verbindung hat er folgende Angaben mitgetheilt. Eine saure Lösung von salpeters. Quecksilberoxydul wirkt auf Weingeist nicht ein; dieser

(1) J. pr. Chem. LV, 253. — (2) J. pr. Chem. LV, 254. — (3) Rev. scientif. industr. [4] I, 29; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 111; theilweise J. pr. Chem. LV, 43.

Quecksilberhaltige Zersetzungsproducte des Alkohols.

bedingt beim Erwärmen nur die Ausscheidung von basischem Oxydulsalz. Bei der Mischung von Weingeist mit einer sehr concentrirten Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd in der Kälte bildet sich ein amorpher weifser Niederschlag von basischem Oxydsalz; bei Gegenwart überschüssiger Salpetersäure tritt in der Kälte kein Niederschlag ein, bei dem Erwärmen scheidet sich noch vor dem Sieden das von Sobrero und Selmi beobachtete weifse krystallinische Salz ab, welches unter dem Mikroscop sechsspitzige Sterne oder hexagonale Tafeln zeigt, in Wasser und in Weingeist unlöslich ist, in einer kleinen Röhre erhitzt unter Explosion, aber ohne Detonation, sich zersetzt. Gerhardt fand die Zusammensetzung des über Schwefelsäure getrockneten Salzes entsprechend der Formel $HgO, NO_5 + C_4Hg_5O, NO_5 + 2HO$, und erklärt die Bildung desselben so, dafs $2(3HgO, NO_5) + C_4H_6O_2$ das neue Salz $+ 4HO$ geben (in der Flüssigkeit, in welcher es sich bildete, ist viel salpeters. Quecksilberoxydul, wohl durch secundäre Zersetzungen, enthalten). Es löst sich vollständig in Salzsäure, unter Entwicklung des von Sobrero und Selmi erwähnten stechenden Geruchs; die salzs. Lösung wird durch Kali gelb gefällt. Durch Einwirkung von Kali wird das Salz geschwärzt, jedoch selbst bei dem Kochen nicht vollständig zersetzt; Ammoniak wirkt in ähnlicher Weise darauf ein. Schwefelwasserstoff bildet damit aufser Schwefelquecksilber einen Körper von dem Geruch des Mercaptans. Gerhardt ist der Ansicht, dafs in dem neuen Salze *Quecksilberäthyloxyd* (Aethyloxyd, dessen Wasserstoff durch Quecksilber vertreten ist) enthalten sei, und dafs die detonirende Verbindung Sobrero und Selmi's Alkohol sein möge, in welchem Wasserstoff durch Quecksilber vertreten sei.

Bromäthyl.

Nach Robin (1) besitzt das Bromäthyl, ähnlich dem Chloroform, eingeathmet betäubende Wirkung.

(1) Compt. rend. XXXII, 649.

Telluräthyl.

Wöhler (1) hatte beobachtet, dafs das Tellurāthyl von warmer Salpetersäure unter Entwickelung von Stickoxyd gelöst wird, und dafs Salzsäure aus dieser Lösung ein farbloses schweres Oel ausscheidet. Auf seine Veranlassung hat J. W. Mallet (2) diesen Gegenstand aufs Neue untersucht, und es ergab sich, dafs sich das Telluräthyl wie ein Radical verhält. Das Telluräthyl wurde nach der von Wöhler angegebenen Methode, durch Destillation einer concentrirten Lösung von ätherschwefels. Baryt mit Tellurkalium, dargestellt; sein Gas hat eine intensiv gelbe Farbe. Bei einem Versuche, Tellurmercaptan $C_4H_6Te_2$ darzustellen — wo in einem vorher mit Wasserstoff gefüllten Kolben ein Gemenge von Tellurkalium und ätherschwefels. Baryt in Wasser gelöst, mit Tellurwasserstoffgas gesättigt und der Destillation unterworfen wurde — ging zuerst Einfach-Telluräthyl über, dann bei stärkerer Hitze eine schwerere intensiv rothe Flüssigkeit, gleichfalls von höchst unangenehmem Geruch, deren Tellurgehalt (gefunden 79,3 pC.) nahe der Formel des Zweifach-Telluräthyls $C_4H_5Te_2$ entsprach. — Die Lösung von Einfach-Telluräthyl in Salpetersäure hinterläfst bei dem Verdunsten in gelinder Wärme eine weifse krystallinische, in Wasser wieder vollkommen lösliche Masse, die beim Erhitzen für sich wie Schiefspulver abbrennt. Diese ist wahrscheinlich C_4H_5TeO, NO_5; Alkalien bewirken in der Lösung dieses Salzes keinen Niederschlag, schweflige Säure scheidet daraus Telluräthyl in dunkelrothen Tropfen ab, Schwefelwasserstoff bildet in der Lösung einen orangefarbenen Niederschlag, welcher beim Erhitzen der Flüssigkeit zu schweren schwarzen Tropfen schmilzt und wahrscheinlich C_4H_5TeS ist. Aus der Lösung des Telluräthyls in Salpetersäure scheidet Salzsäure ein farbloses Oel ab, welches unangenehm

(1) Ann. Ch. Pharm. XXXV, 112; Berzelius' Jahresber. XXI, 396. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 223; im Ausz. J. pr. Chem. LIV, 135; Pharm. Centr. 1851, 745; Ann. ch. phys. [3] XXXV, 242; Instit. 1851, 390.

Telluräthyl. riecht und bei hoher Temperatur unverändert destillirbar ist; die Bestimmung des Tellur- und des Chlorgehalts führten für dieses zu der Formel C_4H_5TeCl. Wird zu dieser unter Wasser befindlichen Chlorverbindung frisch gefälltes Silberoxyd gebracht, so wird es unter Wärmeentwickelung zu Chlorsilber und in dem Wasser löst sich Telluräthyloxyd, welches bei dem Verdunsten der Lösung als farblose krystallinische Masse zurückbleibt. In einer Röhre erhitzt wird dieses zerstört unter Abscheidung von Tellur und Bildung eines übelriechenden Oels, an der Luft erhitzt verbrennt es mit blauer Flamme; seine wässerige Lösung reagirt auf Curcuma alkalisch, sie giebt mit Platinchlorid einen gelben, mit Quecksilberchlorid einen weifsen Niederschlag; schweflige Säure reducirt daraus Telluräthyl, Salzsäure bildet damit Tropfen von Telluräthylchlorür. Das Telluräthyloxyd entsteht auch durch unmittelbare Oxydation des Telluräthyls, namentlich des in Alkohol gelösten, an der Luft, jedoch nur langsam. Schwefels. Telluräthyloxyd bildet sich bei Behandlung des Telluräthyls mit Bleihyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure. Bei dem Vermischen nicht zu verdünnter Lösungen von Telluräthyloxyd und von Chlorammonium wird, namentlich beim Erwärmen, Ammoniak frei, und bald scheiden sich sternförmig gruppirte Krystalle von der Form des Gypses aus, die sich aus Wasser umkrystallisiren lassen. Diese ergaben 26,73 pC. Tellur und 15,45 Chlor; Mallet stellt die Formel $C_4H_5TeCl + 2\ NH_4Cl$ als möglich auf, wenn man annehmen will, dafs bei der Chlorbestimmung nur ⅓ des Chlorgehalts durch Silberlösung ausgefällt worden sei. Für genauere Untersuchung gebrach das Material.

Theorie der Aetherbildung. Williamson (1) hat seine Ansichten über die Theorie der Aetherbildung und seine Versuche zur Hervorbringung zusammengesetzterer Aetherarten, deren erstere namentlich

(1) Chem. Soc. Qu. J. IV, 229; Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 73; J. pr. Chem. LV, 257.

Theorie der Aetherbildung.

nach einer früher erschienenen Mittheilung schon im vorigen Jahresbericht, S. 459, besprochen wurden, vollständiger mitgetheilt. Als einen Beweis dafür, dafs die Formel des gewöhnlichen Aethers $C_8H_{10}O_2$, die des Methyläthers $C_4H_6O_2$ u. s. w. (einer Condensation des Dampfes auf 4 Volume entsprechend) geschrieben werden müsse, betrachtet er die Darstellung dieser zusammengesetzteren Aetherarten, für welche andere Formeln, als die einer Condensation auf 4 Volume entsprechenden, nicht zulässig sind. *Aethylmethyläther* oder *Methyläthyläther* $C_6H_8O_2$ bildet sich bei Einwirkung von Jodäthyl auf die (durch Behandlung von wasserfreiem Holzgeist mit Natrium entstehende) Verbindung $C_2H_3NaO_2$, oder durch Einwirkung von Jodmethyl auf die (aus wasserfreiem Alkohol und Natrium entstehende) Verbindung $C_4H_5NaO_2$. Das Destillat wird durch Behandlung mit Kalium und Rectification gereinigt; der Siedepunkt dieser Aetherart liegt bei 11°, die Dampfdichte wurde = 2,158 gefunden (die berechnete ist 2,084). — *Amyläthyläther* oder *Aethylamyläther* $C_{14}H_{16}O_2$ bildet sich (1) bei Einwirkung von Jodäthyl auf die Amylverbindung $C_{10}H_{11}NaO_2$, oder durch Einwirkung von Jodamyl auf die Aethylverbindung $C_4H_5NaO_2$; er siedet bei 112°, die Dampfdichte wurde = 4,042 gefunden (sie berechnet sich = 4,031). Die Aetherart $C_{12}H_{14}O_2$ (*Methylamyläther* oder *Aethylamyläther*) siedet bei 92°, der Versuch ergab für die Dampfdichte 3,75 und 3,73 (es berechnet sich dafür 3,546).

Zum Beweise dafür, dafs bei der gewöhnlichen Aetherbereitung zunächst Aetherschwefelsäure entsteht, die bei der Einwirkung auf Alkohol Aether bildet, während wiederum Schwefelsäure frei wird, welche eine neue Menge Aetherschwefelsäure bildet, u. s. f. (vgl. Jahresber. f. 1850, 460), und dafs die Aetherschwefelsäure sich stets aufs neue er-

(1) Eine andere Bildungsweise desselben vgl. S. 512; eine andere Bildungsweise dieser zusammengesetzteren Aetherarten im Jahresber. f. 1850, 460.

Theorie der Aetherbildung.

zeugt, stellte Williamson folgenden Versuch an. Amylätherschwefelsäure wurde mit stets neu zufliefsendem Alkohol erhitzt, bis nur gewöhnlicher Aether überging; im Destillat war neben diesem auch Amyläthyläther $C_{14}H_{16}O_2$ enthalten, und der Rückstand enthielt nur (Aethyl-) Aetherschwefelsäure und keine Amylätherschwefelsäure. Auch bei der Destillation von Schwefelsäure mit einer Mischung äquivalenter Gewichte Alkohol und Amyloxydhydrat bildete sich Amyläthyläther $C_{14}H_{16}O_2$, neben Aethyläther und Amyläther. Ein entsprechendes Resultat wird erhalten, wenn man auf Schwefelsäure eine Mischung von Holzgeist und Amyloxydhydrat einwirken läfst.

Williamson bespricht noch seine Ansichten über die Consitution des Alkohols, der Essigsäure und der Acetone. Hinsichtlich letzterer fand er Folgendes. Wird eine Lösung äquivalenter Gewichtsmengen von essigs. Natron und valerians. Kali abgedampft, und der Rückstand der trockenen Destillation unterworfen, so erhält man ein öliges Destillat, welches durch Waschen mit Kalilösung und fractionirte Destillation gereinigt die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_2$ besitzt und bei 120° siedet.

Zusammengesetztere Aetherarten.

Chancel (1) hat über die zusammengesetzteren, Aethyl und Methyl enthaltenden Aetherarten eine weitere Mittheilung gemacht, welcher wir Folgendes zur Vervollständigung des früher (2) darüber Angegebenen entnehmen. Das *kohlens. Aethyloxyd-Methyloxyd*, durch gelindes Erwärmen eines Gemenges von ätherkohlens. Kali und methylätherschwefels. Kali erhalten, ist eine farblose Flüssigkeit, deren Eigenschaften denen des kohlens. Aethyloxyds sehr nahe kommen, die aber ein gröfseres specifisches Gewicht und einen niedrigeren Siedepunkt hat. Das *kohlens. Aethyloxyd* läfst sich durch Destillation eines Gemenges von ätherkohlens. und ätherschwefels. Kali darstellen. Das *schwefelkohlens. Aethyl-*

(1) Compt. rend. XXXII, 587; Instit. 1851, 130; J. pr. Chem. LIII, 111. — (2) Jahresber. f. 1850, 469 f.

oxyd-Methyloxyd (geschwefeltes Carbomethylovinid, $C_8H_8O_2S_4$, welches sich als *xanthons. Methyloxyd* betrachten läfst oder als kohlens. Aethyloxyd-Methyloxyd, worin 4 O durch 4 S vertreten sind; vgl. Jahresber. f. 1850, 470) erleidet durch die Einwirkung von Ammoniak eine ähnliche Veränderung wie das kohlens. Aethyloxyd. Wie das letztere dabei zu Urethan und Alkohol wird, giebt das erstere geschwefeltes Urethan und Methylmercaptan ($C_2H_4S_2$). Das so erhaltene *geschwefelte Urethan* bildet farblose Prismen, die bei 36° schmelzen, in Wasser und namentlich in Alkohol und in Aether löslich sind; seine Zusammensetzung ist die des Urethans, worin die Hälfte des Sauerstoffs durch Schwefel ersetzt ist ($C_6H_7NO_2S_2$); es ist identisch mit Debus' Xanthogenamid (1).

Zusammengesetztere Aetherarten.

Chancel (2) hat ferner Verbindungen dargestellt, die sich als ätherkohlens. Salze betrachten lassen, worin aller, oder als xanthons. Salze, worin der Rest von Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Durch Einwirkung von Kalium auf Mercaptan ($C_4H_6S_2$) entsteht ein weifser Körper ($C_4H_5KS_2$), welcher mit einer entsprechenden Menge Schwefelkohlenstoff sich unter Wärmeentwickelung verbindet und ein weifses, in Wasser und in Alkohol lösliches Salz, $C_6H_5KS_6$ (= C_4H_5S, KS, 2 CS_2), bildet. Dieses fällt die Silber-, Quecksilber- und Bleisalze gelb, die Kupfersalze carmoisinroth. Diese Niederschläge verändern sich schnell an der Luft unter Bildung von Schwefelmetallen. Das Kalisalz zersetzt sich gegen 100° zu Fünffach-Schwefelkalium und einem Oel, welches Chancel für Knoblauchöl hält. Der in der Lösung des Kalisalzes durch schwefels. Kupferoxyd gebildete Niederschlag ist ein Kupferoxydulsalz, dessen Bildung von der eines Körpers $C_6H_5S_6$ oder $C_{12}H_{10}S_{12}$ begleitet ist. — Löst man die Verbindung $C_4H_5KS_2$ in Alkohol und leitet einen Strom von Kohlensäure ein, so bildet sich ätherkohlens.

(1) Jahresber. f. 1849, 422. — (2) Compt. rend. XXXII, 642; Instit. 1851, 138; J. pr. Chem. LIII, 176; Pharm. Centr. 1851, 520.

Kali, worin 2 Aeq. Sauerstoff durch 2 Aeq. Schwefel ersetzt sind (diese Verbindung wurde schon früher von Debus (1) auf andere Weise dargestellt und von ihm als *kohlens. Schwefeläthylkalium* bezeichnet).

Salpetrigs. Aethyloxyd.

Strecker (2) bestätigte, dafs das salpetrigs. Aethyloxyd durch Kalihydrat, bei gewöhnlicher Temperatur allerdings ziemlich schwierig, zu salpetriger Säure und Alkohol zersetzt wird; leichter läfst es sich durch eine alkoholische Lösung von Kalihydrat zersetzen. — Grosourdy (3) hat die Darstellung des Salpeteräthers durch Einwirkung von Schwefelsäure und Weingeist auf salpetrigs. Kali als neu beschrieben; er glaubt, wenn diese Aetherart gelblich gefärbt sei, rühre dies von Beimischung eines Kohlenwasserstoffs (4) her.

Essigs. Aethyloxyd.

Mohr (5) und Marsson (6) haben über die Darstellung des Essigäthers Mittheilungen gemacht. Nach ersterem löst sich der reine Essigäther bei gewöhnlicher Temperatur in 11 bis 12 Gewichtstheilen Wasser; nach letzterem hat der reine Essigäther bei 17°,5 0,906 spec. Gew., und giebt derselbe bei dieser Temperatur an ein gleiches Volum Wasser kaum 5 pC. seines Volums ab.

Aetherarten nicht flüchtiger organischer Säuren.

Demondesir (7) hat kurz die Resultate von Versuchen über die Darstellung von Aetherarten und Amiden nicht flüchtiger organischer Säuren mitgetheilt. Zur Darstellung solcher Aetherarten empfiehlt er die Einwirkung von Salzsäuregas auf eine Mischung von der Säure und einer Alkoholart, Neutralisiren der Flüssigkeit mit kohlens. Alkali, und Isolirung der gebildeten Aetherart durch Ausziehen derselben mittelst gewöhnlichen Aethers. Die Aether-

(1) Jahresber. f. 1850, 464. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 331. — (3) J. chim. méd. [3] VII, 706. — (4) Schon Couerbe schrieb diese Färbung der Beimischung eines Oeles zu. — (5) Arch. Pharm. [2] LXV, 1. — (6) Arch. Pharm. [2] LXVI, 257; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 798. — (7) Compt. rend. XXXIII, 227; Instit. 1851, 275; J. pharm. [3] XX, 407; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 301; J. pr. Chem. LIV, 56; Pharm. Centr. 1851, 785.

arten, welche aus Holzgeist oder Weingeist und Weinsäure, Traubensäure oder Aepfelsäure entstehen, seien flüssig, in Wasser nach jedem Verhältniſs (der Weinsäureäther wenigstens in hohem Grade) löslich, und werden bei der Destillation fast vollständig zersetzt. Bei der Darstellung dieser Aetherarten oder bei der directen Einwirkung der genannten organischen Säuren auf Alkohol oder Holzgeist bilden sich auch Aethersäuren. Das Kalksalz der Aetheräpfelsäure und der Methylätheräpfelsäure sei in Alkohol löslich. Die Citronsäure bilde mit Alkohol mindestens Eine solche Säure; mit Holzgeist bilde sie einen neutralen Aether (eine beständige und schön krystallisirende Verbindung), Zweifachmethyl-Aethercitronsäure (*acide citrobiméthylique,* deren Kalksalz in Alkohol löslich sei) und Einfachmethyl-Aethercitronsäure (*acide citromonométhylique,* deren Kalksalz in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich sei). — Bei mäſsiger Einwirkung alkoholischer Ammoniakflüssigkeit auf Weinsäureäther bilde sich Tartramethan oder tartramins. Aethyloxyd, welches bei vorsichtiger Zersetzung durch Alkalien die in Wasser und in Alkohol leicht lösliche Tartraminsäure liefere; bei längerer Einwirkung des Ammoniaks werde das Tartramethan zu Tartramid. In ähnlicher Weise entstehe aus den Aetherarten der Citronsäure das Citronamid als Endproduct der Einwirkung des Ammoniaks; aus dem Aepfelsäureäther das Malamid, welches Amid der Aepfelsäure nach seiner Zusammensetzung und wahrscheinlich nach allen Eigenschaften mit dem Asparagin übereinstimme. Diese drei Amide seien in kaltem Wasser wenig löslich, und bilden regelmäſsige Krystalle. Die Aether und die Amide der Weinsäure und der Aepfelsäure wirken auf das polarisirte Licht.

Aetherarten nicht flüchtiger organischer Säuren.

Chlorcyan wird nach Wurtz (1) von Amyloxydhydrat rasch absorbirt, und wirkt darauf ähnlich ein, wie auf Alkohol (vgl. S. 505). Chlorammonium scheidet sich allmälig

Einwirkung von Chlorcyan auf Amyloxydhydrat.

(1) In der S. 377 angef. Abhandl.

Einwirkung von Chlorcyan auf Amyloxydhydrat.

ab, und aus der Flüssigkeit kann man durch Destillation Chloramyl, welches gegen 100° siedet, und *Amyl-Urethan* erhalten. Letzteres, welches schon Medlock (1) auf andere Weise dargestellt hatte, geht erst bei 220° über und erstarrt zu einer festen Masse, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden kann und dann die Zusammensetzung $C_{12}H_{13}NO_4$ hat. — Die Bildung von kohlens. Amyloxyd liefs sich bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Amyloxydhydrat nicht nachweisen.

Hinsichtlich des Caprylalkohols vgl. S. 445.

Cetylverbindungen.

Fridau (2) hat eine vorläufige Notiz über einige Verbindungen der Cetylreihe veröffentlicht. Durch die Einwirkung von Phosphor und Jod auf Aethal bei einer Temperatur über 100° bildet sich *Jodcetyl*, ein ölartiger Körper. Brom giebt eine entsprechende ähnliche Verbindung. Natrium bildet mit Aethal bei 100° unter Wasserstoffentwicklung eine Verbindung, welche bei derselben Temperatur mit überschüssigem Jodcetyl behandelt Jodnatrium und einen beim Erkalten strahlig erstarrenden Körper giebt; letzterer ist *Cetyloxyd* $C_{32}H_{33}O$, schmilzt bei 55°, erstarrt bei 53°, löst sich leicht in Aether, schwerer in Weingeist, und krystallisirt aus den Lösungen in glänzenden Blättchen. Bei andauernder Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf Jodcetyl bei einer Temperatur über 150° scheidet sich Jodammonium aus und bildet sich ein bei 39° schmelzender, bei 33° erstarrender Körper, *Tricetylamin* $(C_{32}H_{33})_3N$; dieses ist in Aether leicht, in kochendem Alkohol schwer löslich, scheidet sich beim Erkalten der Lösung in feinen Nadeln aus, und verhält sich chemisch indifferent. Bei der Einwirkung von Anilin auf Jodcetyl bei 100° scheidet sich jodwasserstoffs. Anilin aus, und es entstehen zwei Basen : eine in Alkohol und in Aether leicht lösliche und daraus krystallisirende, bei 42° schmelzende Base $C_{32}H_{33}$,

(1) Jahresber. f. 1849, 431. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXX, 117; Pharm. Centr. 1852, 285; Arch. ph. nat. XIX, 235.

$C_{12}H_5$, H,N, *Cetylophenylamin*, dessen salzs. Salz in Aether und in Alkohol leicht löslich ist und sich daraus in weifsen, sich allmälig schwach röthenden Krystallkrumen ausscheidet, und eine zweite in Aether leicht, in heifsem Alkohol nur schwer lösliche Base, wahrscheinlich $(C_{32}H_{33})_2,C_{12}H_5$, N, *Dicetylophenylamin*. — Auf die genaueren Angaben, welche (1852) so eben erst (1) bekannt geworden sind, werden wir im folgenden Jahresbericht zurückkommen.

Cetylverbindungen.

Ueber Cetin vgl. S. 447.

Aetherische Oele im Allgemeinen.

Zeller (2) hat seine früheren Untersuchungen (3) über ätherische Oele fortgesetzt. G. Schencke (4) hat über die Ausbeute an ätherischen Oelen aus einigen Samen Mittheilungen gemacht; Fr. Jahn über die Darstellung und die Eigenschaften des Nelkenöls (5) (er erhielt aus 4 Civilpfund Nelken höchstens, unter Zusatz von Salz bei der Destillation, 13 Unzen Oel; das spec. Gew. desselben fand er 1,045 bis 1,075) und über das Pimentöl (6).

Terpentinöl.

Nach Sobrero (7) bildet sich, wenn eine dünne Schicht Terpentinöl in einem mit Sauerstoff gefüllten und mit Wasser abgesperrten Glasballon dem directen Sonnenlicht ausgesetzt wird, unter Absorption des Sauerstoffs eine Substanz, welche sich an den Wandungen des Ballons über dem Wasser in Nadeln absetzt und sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol und aus Wasser reinigen läfst, auch in Aether löslich ist. Diese Substanz krystallisirt aus der wässerigen Lösung in langen, sternförmig gruppirten Prismen, ist geruchlos und zersetzt sich bei dem Sieden mit Wasser, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, unter Bildung eines

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 1. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XXII, 24. 65. 183. 292; XXIII, 20. 89. 152. 365. — (3) Jahresber. f. 1849, 432. — (4) Zeitschr. Pharm. 1851, 33. — (5) Arch. Pharm. [2] LXVI, 129.151; Pharm. Centr. 1851, 441. — (6) Arch. Pharm. [2] LXVI, 155; Pharm. Centr. 1851, 447. — (7) Compt. rend. XXXIII, 66; Instit. 1851, 260; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 106.

flüchtigen Körpers, dessen Geruch an den des Terpentinöls und des Camphers erinnert. Nach Sobrero ist die Zusammensetzung jener Substanz $C_{20}H_{18}O_4 = C_{20}H_{16}O_2 + 2\ HO$.

Rautenöl. Nach den Versuchen von Cahours und von Gerhardt (1) ist in dem Rautenöl neben einer geringen Menge eines Kohlenwasserstoffs eine Verbindung $C_{20}H_{20}O_2$ enthalten, welche der letztere als das Aldehyd der Caprinsäure betrachtete. Zur Bestätigung dieser Ansicht hat R. Wagner (2) folgende Versuche mitgetheilt. Wird Ammoniakgas in eine Lösung von Rautenöl in Alkohol geleitet, so bildet sich bei niedrigerer Temperatur eine weifse krystallinische Masse, die etwa bei 0° unter Schmelzen zu Rautenöl und Ammoniak zerfällt; Wagner vermuthet darin die dem Aldehyd-Ammoniak entsprechende Verbindung $C_{20}H_{20}O_2, NH_3$. Nach Einleiten von schwefligs. Gas in eine alkoholische Lösung dieser Substanz schieden sich bei strenger Kälte weifse glänzende Blättchen aus, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol waren, beim Kochen mit Kali Ammoniak und Rautenöl, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure schweflige Säure und Rautenöl gaben; der (mit sehr wenig Substanz bestimmte) Gehalt an Schwefel und an Stickstoff entsprach der Formel $C_{20}NH_{23}O_6S_2$, wonach die Verbindung saures schwefligs. Caprinaldehyd-Ammoniak und mit dem sauren schwefligs. Aldehyd-Ammoniak (3) homolog wäre. Nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Rautenöl-Ammoniak schieden sich nach einigen Tagen weifse glänzende Krystalle ab, die sich schon beim Umkrystallisiren zersetzten, beim Kochen mit Kali Ammoniak und Rautenöl und dann auf Zusatz von Schwefelsäure Schwefelwasserstoff gaben; Wagner betrachtet sie als die dem Thialdin (4) entsprechende Verbindung $C_{60}H_{61}NS_4$. Versuche, eine dem Carbothialdin (5) entsprechende Ver-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 719. — (2) J. pr. Chem. LII, 48; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 133; Chem. Gaz. 1851, 147. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 919. — (4) Daselbst, 647. — (5) Daselbst, 649.

Rautenöl.

bindung darzustellen, gelangen nicht. Rautenöl wurde mit ammoniakhaltigem salpeters. Silberoxyd gekocht, bis kein Silber mehr reducirt wurde; als das Filtrat mit überschüssigem Kali erhitzt und der entstehende Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen wurde, blieb etwas metallisches Silber zurück; Wagner schliefst hieraus, im Filtrat möge eine der acetyligen Säure entsprechende caprinylige Säure enthalten gewesen sein.

Bittermandelöl.

Winckler (1) hat neue Versuche über die Präexistenz des Bittermandelöls in den Kirschlorbeerblättern angestellt, und ist zu dem Schlusse gelangt, dafs die frischen Blätter eine höchst wahrscheinlich dem Wassergehalt entsprechende, wenn auch geringe und wechselnde Menge von blausäurehaltigem Bittermandelöl als solchem enthalten, welches aber bei dem Trocknen vollkommen verschwinde; ganz ähnlich verhalte es sich mit den Blättern von *Prunus Padus* und *Amygdalus Persica*.

Aus dem Bittermandelöl sich ableitende Verbindungen.

Bertagnini (2) hat Untersuchungen über einige Nitroverbindungen der Benzoylgruppe mitgetheilt. — Rauchende Salpetersäure wirkt auf das Bittermandelöl unter starker Wärmeentwickelung ein. Setzt man das Bittermandelöl allmälig zur rauchenden Salpetersäure, oder löst man es in dem 15- bis 20fachen Volum einer Mischung von 1 Volum Salpetersäure und 2 Volumen Schwefelsäure (bei dieser Lösung mufs erkaltet werden), und verdünnt die Flüssigkeit nach einiger Zeit mit Wasser, so scheiden sich gelbliche ölartige Tröpfchen aus, die nach einiger Zeit erstarren. Die neue Verbindung wird nach dem Waschen mit kaltem Wasser zwischen poröse Steine gelegt, um sie von einer gelben ölartigen, stark und etwas knoblauchartig riechenden Beimengung zu befreien; wenn sie weifs geworden ist, wird

(1) Jahrb. pr. Pharm. XXII, 89; vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 710; f. 1849, 432. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 259; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 65; Ann. ch. phys. [3] XXXIII, 465; kurze Anzeige der Resultate Compt. rend. XXXII, 688.

Aus dem Bittermandelöl sich ableitende Verbindungen.

sie noch durch Umkrystallisiren, am besten aus wässerigem Weingeist, gereinigt. Diese Verbindung ist *Nitrobenzoylwasserstoff*, $C_{14}H_5(NO_4)O_2$; sie löst sich ziemlich leicht in siedendem Wasser (welche Lösung bei dem Erkalten milchig wird und sich dann mit weifsen Nadeln erfüllt), wenig in kaltem Wasser, reichlich in Alkohol, ziemlich in Aether; in Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure löst sie sich ohne Zersetzung; durch die Gegenwart kohlens. Alkalien wird ihre Löslichkeit nicht erhöht. Sie schmeckt stechend, ist im reinen Zustand in der Kälte geruchlos, schmilzt leicht, erstarrt bei 46° (wird das Erstarren durch Bewegen der Masse befördert, so steigt die Temperatur auf 49°) und läfst sich in kleinen Mengen unzersetzt verflüchtigen. Bei erhöhter Temperatur brennt sie mit rufsender Flamme. Sie verändert sich nicht an der Luft, auch nicht beim Erwärmen; durch Chromsäure oder beim Erwärmen mit einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure, oder durch Einwirkung von Kali auf ihre Lösung wird sie zu Nitrobenzoësäure (im letztern Fall bildet sich zugleich eine nicht weiter untersuchte gelbe ölartige Substanz). — Löst man den Nitrobenzoylwasserstoff in ammoniakhaltigem Alkohol und leitet in die warme Lösung Schwefelwasserstoffgas, so bildet sich ein gelblicher halbflüssiger Niederschlag; bei der Behandlung des letzteren mit Aether bleibt Schwefel zurück, und die ätherische Lösung hinterläfst bei dem Verdunsten eine zähe röthliche Flüssigkeit, die Schwefel enthält, brennbar ist, in reinem Wasser und verdünnter Salzsäure sich nicht löst, in heifsem Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Durch Einwirkung von schwefligs. Ammoniak wird der Nitrobenzoylwasserstoff zu einer in Wasser und Alkohol leichtlöslichen, leicht zersetzbaren, anscheinend sauren Substanz. — Durch Chlor wird der Nitrobenzoylwasserstoff, aber nur im directen Sonnenlicht, zu einer leichtbeweglichen destillirbaren Flüssigkeit, $C_{14}H_4Cl(NO_4)O_2$, *Chlornitrobenzoylwasserstoff*, welchen Cahours (1) früher

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 534.

durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Nitrobenzoë-säure dargestellt hatte; dieser löst sich nicht in Wasser, wird aber dadurch allmälig zu Nitrobenzoësäure, giebt mit Kali nitrobenzoës. Salz, mit Ammoniak Nitrobenzamid, mit Anilin wahrscheinlich Nitrobenzanilid, mit Alkohol unter Wärmeentwickelung und Bildung von Salzsäure nitrobenzoës. Aethyloxyd, mit Holzgeist nitrobenzoës. Methyloxyd; nur in wasserfreiem Aether ist er ohne Zersetzung löslich. — Brom löst sich in dem geschmolzenen Nitrobenzoylwasserstoff zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt und beim Lösen in siedendem Wasser wieder unveränderten Nitrobenzoylwasserstoff giebt; bei erhöhter Temperatur scheint das Brom wie das Chlor zu wirken, bei rascherem Erhitzen tritt indefs heftige Einwirkung unter Bildung von Bromwasserstoff und einer braunen harzartigen Substanz ein. — Bei dem Einleiten von Schwefelwasserstoffgas auf eine weingeistige Lösung von Nitrobenzoylwasserstoff tritt bald Trübung ein und ein weifsliches Pulver, *zweifach-geschwefelter Nitrobenzoylwasserstoff* $C_{14}H_5(NO_4)S_2$, scheidet sich ab; dieser ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, schmilzt in siedendem Wasser zu undurchsichtigen Tröpfchen, backt in siedendem Alkohol zusammen, und wird durch Aether schon in der Kälte durchscheinend und zähe. Er löst sich in warmer Schwefelsäure ohne Schwärzung und wird durch Wasser wieder daraus gefällt; mit alkoholischer Kalilösung giebt er eine Lösung, aus welcher Wasser eine braune Substanz fällt. Durch warme Salpetersäure und durch rauchende Salpetersäure wird er wieder zu Nitrobenzoylwasserstoff. Bei Einwirkung von Ammoniak auf den zweifach-geschwefelten Nitrobenzoylwasserstoff wird Schwefelwasserstoff und wahrscheinlich Trinitro-Hydrobenzamid gebildet. — Diese letztere Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Nitrobenzoylwasserstoff. Bei dem Uebergiefsen des letzteren mit dem 4- bis 5fachen Gewicht concentrirter Ammoniakflüssigkeit wird die Flüssigkeit trübe und milchig, und die feste Sub-

Aus dem Bittermandelöl sich ableitende Verbindungen.

Aus dem Bittermandelöl sich ableitende Verbindungen.

stanz wird allmälig zu *Trinitro-Hydrobenzamid* $C_{42}H_{15}(NO_4)_3N_2$, welches durch Waschen mit kaltem Alkohol und Digeriren mit lauem Alkohol rein erhalten wird, und dann ein weifses leichtes Pulver ist, welches sich aus siedendem Alkohol krystallinisch abscheidet; die Bildung erklärt sich durch die Gleichung $3\ C_{14}H_5(NO_4)O_2 + 2NH_3 + C_{42}H_{15}(NO_4)_3N_2 + 6\ HO$. Das Trinitro-Hydrobenzamid ist unlöslich in Wasser, Aether und Terpentinöl, wenig löslich in siedendem Alkohol; durch längeres Sieden mit wässerigem Weingeist (augenblicklich bei Zusatz freier Säure) wird es wieder zu Nitrobenzoylwasserstoff. Durch eine concentrirte Lösung von Chromsäure wird es zu Nitrobenzoësäure. Bei Erwärmen mit einer verdünnten Kalilösung wird es zu einer harzartigen halbflüssigen braunen, nach dem Erkalten brüchigen Masse, die gröfstentheils aus *Trinitro-Amarin* besteht. Letzteres wird von einer beigemengten braunen Substanz so befreit, dafs man die Masse in ätherhaltigem heifsem Alkohol löst und Salzsäure zusetzt, wo sich salzs. Trinitro-Amarin in glänzenden Nadeln ausscheidet, die mit lauem Alkohol gewaschem und dann mit alkoholischer Ammoniaklösung zersetzt werden; aus dem Abdampfrückstand der Flüssigkeit wird das Chlorammonium mit Wasser ausgezogen, und das rückständige Trinitro-Amarin in Alkohol gelöst, welcher es bei freiwilligem Verdunsten in kleinen weifsen Warzen ausscheidet. Das Trinitro-Amarin ist $C_{42}H_{15}N_5O_{12}$ (nur der Stickstoffgehalt der Base, der Stickstoff- und der Chlorgehalt des salzs. Salzes wurden bestimmt), isomer mit dem Trinitro-Hydrobenzamid, aus welchem es sich auch durch Erwärmen des letzteren auf 125 bis 130° bildet; es löst sich in siedendem Wasser unter beginnender Schmelzung wenig zu deutlich alkalisch reagirender Lösung, leicht in siedendem Alkohol zu bitterschmeckender Lösung, welche durch Platinchlorid und Quecksilberchlorid gefällt wird. Das salzs. Salz, $C_{42}H_{15}N_5O_{12}$, HCl, ist unlöslich in Wasser und kaltem Weingeist; das salpeters. Salz ist löslicher und krystallisirt gleichfalls in feinen Nadeln. Ber-

Aus dem Bittermandelöl sich ableitende Verbindungen.

tagnini vermuthet, dafs noch andere Substanzen (Furfuramid und Hydrobenzamid), welche durch die Einwirkung verdünnter Kalilösung zu isomeren Basen werden, auch durch die Einwirkung der Wärme diese Veränderung erleiden. — Der Nitrobenzoylwasserstoff wird durch concentrirte Blausäure sogleich gelöst und in der Lösung schon im Verlauf einiger Stunden zersetzt; durch Cyankalium wird er augenblicklich zersetzt; mit Harnstoff bildet er eine eigenthümliche Verbindung, welche vermuthlich der von Laurent und Gerhardt (1) aus Bittermandelöl und Harnstoff erhaltenen entspricht. Letztere Verhältnisse hat Bertagnini bis jetzt noch nicht genauer untersucht.

In der Absicht, Hydrobenzamid und daraus Amarin darzustellen, leitete J. H. Robson (2) Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Bittermandelöl, von welcher es reichlich absorbirt wurde. Nach einigen Stunden setzte sich aus der Flüssigkeit ein körniger Niederschlag, gemengt mit einer harzartigen Substanz, ab; bei dem Behandeln des Niederschlags mit Alkohol blieb die weifse körnige Verbindung (3) ungelöst. Die aus der alkoholischen Lösung erhaltene Substanz färbte sich bei mehrstündigem Kochen mit Kalilösung hellroth und wurde brüchig und harzartig; dann mit verdünnter Salzsäure wiederholt ausgekocht, gab sie an diese nur sehr wenig Amarin ab. Die rückständige harzartige Masse wurde nun mit siedendem Alkohol behandelt, wobei ein gelbliches, aus glänzenden fedrigen Krystallen bestehendes Pulver zurückblieb, welches in Aether unlöslich, in siedendem Holzgeist etwas löslich war und die Zusammensetzung $C_{28}H_{13}NO_2$ ergab. Robson bezeich-

(1) Jahresber. f. 1850, 489. — (2) Chem. Soc. Qu. J. IV, 225; Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 122; J. pr. Chem. LV, 245; Pharm. Centr. 1852, 209. — (3) Diese erwies sich als identisch mit der schon von Laurent und Gerhardt (Jahresber. f. 1850, 487 f.) bei Einwirkung von Ammoniak auf blausäurehaltiges Bittermandelöl erhaltenen Verbindung $C_{30}H_{12}N_2$; sie zerfällt bei längerem Kochen mit Salzsäure zu Ammoniak, Blausäure und Bittermandelöl.

Aus dem Bittermandelöl sich ableitende Verbindungen.

net diese Verbindung als *Dibenzoylimid*, und erklärt die Bildung derselben durch die Gleichung 2 $C_{14}H_6O_2 + NH_3 = C_{28}H_{13}NO_2 + 2\ HO$. Das Dibenzoylimid löst sich in heifser Salpetersäure; bei stundenlangem Kochen damit wird es verändert, und Wasser schlägt nun aus der Lösung eine in siedendem Alkohol lösliche hellgelbe Substanz nieder, die sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung, in alkoholischer Ammoniak- oder Kalilösung mit hellrother Färbung löst, und wohl eine Nitroverbindung ist. In Schwefelsäure löst es sich unter rother Färbung; durch Kochen mit Salzsäure oder wässeriger Kalilösung wird es nicht verändert, durch tagelanges Kochen mit alkoholischer Kalilösung wird es unter Ammoniakentwickelung wieder zu Bittermandelöl. Bei dem Erhitzen mit Natron-Kalk bildet sich in sehr geringer Menge eine sublimirende gelbe krystallinische Substanz, die stickstoffrei ist und sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Färbung löst; manchmal auch ein sublimirendes gelbes Pulver, welches stickstoffhaltig ist und sich in concentrirter Schwefelsäure mit carmoisinrother Färbung löst.

Flüchtige Oele, die bei Destillation von Holz entstehen.

Völckel (1) hat die flüchtigen Oele untersucht, welche bei der Destillation des Holztheers zuerst übergehen und leichter sind als Wasser. Das rohe Oel ist gelblich und bräunt sich beim Aufbewahren. Es wurde mit Wasser und dann für sich destillirt; bei letzterer Destillation stieg der Siedepunkt von 75 bis 205°. Durch fractionirte Destillation, Behandlung der Destillate mit weingeistiger Kalilösung oder auch Destilliren über festes Aetzkali, Waschen, Trocknen und abermaliges fractionirtes Destilliren wurde eine grofse Anzahl farbloser Flüssigkeiten von verschiedenem, aber nicht constantem Siedepunkt erhalten, welche Gemenge waren, aber sich in die einzelnen Bestandtheile nicht zerlegen liefsen. Was bei 105 bis 110° überging, hatte 0,841

(1) Pogg. Ann. LXXXII, 496; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 306; Pharm. Centr. 1851, 470.

Flüchtige Oele, die bei Destillation von Holz entstehen.

spec. Gew. und enthielt etwa 78,2 pC. Kohlenstoff und 8,9 Wasserstoff; was bei 190 bis 205° überging, hatte 0,877 spec. Gew. und enthielt 85,9 pC. Kohlenstoff und 9,7 Wasserstoff; die Eigenschaften der anderen Flüssigkeiten lagen zwischen diesen Grenzen. Im Allgemeinen war das Verhältnifs von Kohlenstoff und Wasserstoff bei ihnen constant, nach Aequivalenten wie 3 C zu 2 H; der Sauerstoffgehalt nahm ab, wie der Siedepunkt zunahm. Die bei 160 bis 205° übergehenden Oele wurden durch concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure weit weniger heftig angegriffen, als die bei niedrigerer Temperatur siedenden Oele. Bei wiederholtem Schütteln der ersteren Oele mit Schwefelsäure, bis diese sich nicht mehr färbte, blieb ein Oel zurück, welches nach Waschen und Destilliren mit Wasser klar, farblos und dünnflüssig war. Sein Siedepunkt stieg von 155 bis 205°; die bei verschiedenen Temperaturen übergehenden Portionen ergaben das spec. Gew. 0,864 bis 0,881, aber die Zusammensetzung derselben war stets nahezu dieselbe, der Formel C_3H_2 entsprechend. Nach Völckel's Ansicht zeigen die bei der Destillation des Holzes sich bildenden flüchtigen Oele, welche leichter sind als Wasser, — so grofs ihre Anzahl auch sein möge — in ihrer Zusammensetzung das Gemeinsame, dafs sie theils Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung C_3H_2, theils Sauerstoffverbindungen dieser Kohlenwasserstoffe sind, und er sucht die Möglichkeit der Entstehung solcher Verbindungen bei Zersetzung der Essigsäure durch Formeln darzuthun. Mit jenen Oelen fand er den über 100° übergehenden Theil des brenzlichen Oels identisch, welches sich bei der Sättigung des Holzessigs mit Kalk abscheidet.

Methol.

Oele von derselben Zusammensetzung bilden sich nach Völckel (1) auch bei Destillation des s. g. Xylits (2) mit concentrirter Schwefelsäure. Der hierbei übergehenden ölartigen

(1) Pogg. Ann. LXXXIV, 101; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 311. — (2) Vgl. S. 499.

Methol. Substanz legten Schweizer und Weidmann den Namen Methol und die Formel $C_{12}H_9$ bei. Völckel fand, dafs die hierbei übergehende ölartige Flüssigkeit nach Behandeln mit Kalilauge, Entfernen von beigemengtem Xylit durch Erhitzen im Wasserbad und Abdestilliren bei stärkerer Hitze ein sauerstoffhaltiges Gemenge mehrerer Flüssigkeiten ist, dessen Siedepunkt von 100 bis 220° stieg. Durch wiederholtes Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure wurde daraus eine farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche brennbare Flüssigkeit erhalten, deren Siedepunkt von 160 auf 220° stieg; die verschiedenen Portionen des Destillats hatten 0,868 bis 0,879 spec. Gew., aber gemeinsame Zusammensetzung, der Formel C_3H_2 entsprechend.

Phenol. Cahours hatte früher (1) das *Anisol* $C_{14}H_8O_2$ und das *Phenetol* $C_{16}H_{10}O_2$ dargestellt; diese Verbindungen unterscheiden sich um C_2H_2 und C_4H_4 von dem Phenol $C_{12}H_6O_2$, sind aber damit nicht homolog, sofern sie ein anderes chemisches Verhalten zeigen. Cahours vermuthete, die ersteren Verbindungen könnten zu der letzteren in einer ähnlichen Beziehung stehen, wie die Aetherarten $C_nH_nO_4$ zu den Säuren $C_nH_nO_4$; die ersteren könnten Phenol sein, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Methyl oder Aethyl vertreten ist. Er fand jetzt (2), dafs bei Einwirkung von Jodmethyl oder Jodäthyl auf die Verbindung von Phenol und Kali in zugeschmolzenen und auf 100 bis 120° erhitzten Röhren, oder bei Destillation der Verbindung von Phenol und Kali mit methylätherschwefels. oder ätherschwefels. Kali Anisol oder Phenetol gebildet wird. Durch Anwendung von Jodamyl erhielt er eine mit diesen Körpern homologe Verbindung $C_{22}H_{16}O_2$, *Phenamylol*, als farbloses Oel, welches leichter als Wasser ist, angenehm aromatisch

(1) Jahresber. f. 1849, 403. 425. — (2) Compt. rend. XXXII, 60; Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 225; J. pr. Chem. LII, 279; Pharm. Centr. 1851, 165.

Phenol.

riecht und bei 224 bis 225° siedet. Durch rauchende Salpetersäure wird dieses zu einem schweren Oel, welches bei Behandlung mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium eine dem Nitranisidin (1) homologe Base, *Nitro-Phenamylidin*, giebt, die krystallisirbar ist und krystallisirbare Salze bildet. Concentrirte Schwefelsäure löst das Phenamylol mit rother Farbe; die Lösung wird durch Wasser nicht gefällt und giebt mit kohlens. Baryt ein krystallisirbares Barytsalz. — Bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf salicylige Säure (Salicylwasserstoff) erhielt Cahours eine in vierseitigen glänzenden Prismen krystallisirende Substanz, die bei geringer Erwärmung zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt und stärker erwärmt zu dünnen Nadeln sublimirt, und die Eigenschaften und Zusammensetzung des Parasalicyls hat; ihre Bildung erklärt sich durch die Gleichung $C_{14}H_5ClO_2 + C_{14}H_6O_4 = C_{28}H_{10}O_6 + ClH$.

Kreosot.

Nach Gorup-Besanez (2) ist das ächte, aus Buchenholztheer (3) bereitete Kreosot von dem Phenol verschieden, sofern ersteres mit Salpetersäure und mit Chlor nicht die Producte giebt, wie letzteres. Solches Kreosot gab mit Salzsäure und chlors. Kali tagelang gekocht kein Chloranil, sondern zuerst eine zähe röthliche Masse, in welcher sich allmälig gelbe goldglänzende Blättchen bildeten, die beim Behandeln der Masse mit kaltem Weingeist ungelöst zurückblieben und aus Alkohol umkrystallisirt die Zusammensetzung $C_{12}H_3Cl_3O$ ergaben; Gorup-Besanez bezeichnet diese Verbindung vorläufig als *Chlorkreosot*.

Pseudo-Stearoptene.

Klotzsch (4) hat eine Mittheilung gemacht über die Pseudo-Stearoptene, welche er als die durch Wärmeentziehung verdichteten Theile flüchtiger Oele und Harze definirt, die in vierseitigen Prismen und Nadeln krystallisiren,

(1) Jahresber. f. 1849, 405. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 231. — (3) L. Gmelin (Handb. der Chemie, 4. Aufl. V, 625) erinnert, dafs Gorup-Besanez dieses Kreosot nicht selbst dargestellt hatte. — (4) Berl. Acad. Ber. 1851, 751; J. pr. Chem. LV, 242; Pharm. Centr. 1852, 149; Instit. 1852, 149; J. pharm. [3] XXI, 433.

Pseudo-Stearoptene. ziemlich hart und schwerer als Wasser sind, bei 50° schmelzen, bei abgehaltener Luft sich unverändert sublimiren lassen, schwach gewürzhaft riechen und schmecken, in warmem Wasser, Alkohol, Aether, Oelen, Essigsäure und Alkalien löslich sind, Sauerstoff enthalten, und sich von den wahren Stearoptenen durch ihre Löslichkeit in einer verhältnifsmäfsig kleinen Menge heifsen Wassers unterscheiden. Er rechnet dahin den Alyxiacampher aus *Alyxia aromatica*, den Geraniumcampher aus *Pelargonium odoratissimum*, das Cumarin, den Ruchgrascampher aus *Anthoxanthum odoratum*, und den Aurikel- oder Primelcampher aus *Primula Auricula* und mehreren anderen Arten dieser Gattung. Er macht darauf aufmerksam, dafs solche Pseudostearoptene sich nicht nur innerhalb der betreffenden Pflanzen zeigen, sondern manchmal, wie bei Primelarten und Ceropteris, auch aufsen secernirt werden.

Balsame und Harze. Procter (1) hat Mittheilungen über verschiedene Sorten Copaivabalsam gemacht; der Gehalt an flüchtigem Oel variirte bei denselben von 31 bis 80 pC. — Dublanc (2) fand in verschiedenen Proben von Aleppo-Scammonium 17 bis 96 pC. Harz; Mittel zur Erkennung der Verfälschung des Scammoniumharzes mit anderen Harzen haben Thorel (3) und Dublanc (4) besprochen.

Harz vom Arbol-a-brea. Baup (5) hat Versuche mitgetheilt, welche er schon vor längerer Zeit mit dem Harz von einem Baume angestellt hat, der auf den Philippinen wächst und dort als *Arbol-a-brea* (Theerbaum) bezeichnet wird, nach seiner Ansicht *Canarium album* ist. In diesem Harz, welches früher schon durch Maujean (6) und Bonastre (7) untersucht wurde, fand Baup folgende Bestandtheile. Bei der Destil-

(1) Pharm. J. Trans. X, 603; Pharm. Centr. 1851, 590; Repert. Pharm. [3] IX, 56. — (2) J. Pharm. [3] XIX, 185; Pharm. Centr. 1851, 686. — (3) J. pharm. [3] XX, 368. — (4) J. pharm. [3] XX, 370. — (5) J. pharm. [3] XX, 321; J. pr. Chem. LV, 83; Pharm. J. Trans. XI, 313; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 312; Pharm. Centr. 1852, 177. — (6) J. pharm. IX, 45. — (7) J. pharm. X, 199.

lation mit Wasser gab es 7½ pC. eines flüchtigen Oels, welches es indeſs auf diese Art nicht vollständig abgiebt. Wird das Harz mit kaltem 85 procentigem Weingeist behandelt, so bleibt ein voluminöser Rückstand, aus dessen Lösung in heiſsem stärkerem Weingeist *Amyrin* auskrystallisirt, während ein *amorphes Harz* in Lösung bleibt. Die mit kaltem 85 procentigem Weingeist gebildete Lösung enthält *flüchtiges Oel*, *Breïn*, *Bryoïdin* und *Breïdin*, welche letzteren durch ihr verschiedenes Verhalten zu Lösungsmitteln getrennt wurden. — Das aus diesem Harz dargestellte *Amyrin* ist mit der aus Elemiharz dargestellten und so bezeichneten Substanz identisch; es krystallisirt in seideartigen Fasern, ist löslich in Aether, schmilzt bei 174°. Baup erinnert daran, daſs Dumas (1) für diesen Bestandtheil des Harzes vom *Arbol-a-brea* dieselbe Zusammensetzung fand, wie Heſs (2) für den entsprechenden des Elemiharzes. — *Breïn* bildet bei langsamem Krystallisiren aus der weingeistigen Lösung durchsichtige rhombische Prismen von 110° und 70°, an den Enden zugeschärft durch Flächen, welche einen Winkel von 80° bilden; es ist unlöslich in Wasser, löslich in 70 Theilen 85 procentigen Weingeists von 20°, in weniger absolutem, leichtlöslich in Aether; es schmilzt bei 187°. — *Bryoïdin* krystallisirt aus der wässerigen Lösung in weiſsen seideartigen Fasern, schmilzt bei 135° und erstarrt dann bei dem Erkalten plötzlich zu einer warzenförmigen faserigen Masse. Schon unterhalb des Schmelzpunktes beginnt es sich zu verflüchtigen; es sublimirt ohne Rückstand zu einer moosförmigen Masse (davon der Name; βρύον, Moos; εἶδος, Gestalt). Es löst sich in 350 Wasser von 10°, in viel weniger heiſsem, leicht auch in Alkohol, Aether, Terpentinöl und fetten Oelen. Es krystallisirt aus alkalihaltiger Flüssigkeit und aus verdünnter Essigsäure unverändert. — *Breïdin* krystallisirt in durchsichtigen rhom-

Harz vom Arbol-a-brea.

(1) J. chim. méd. [2] I, 309; Berzelius' Jahresber. XVI, 256. — (2) Pogg. Ann. XLVI, 322; Berzelius' Jahresber. XIX, 491.

Harz vom Arbol-a brea. bischen Prismen von 102° und 78°, welche vierflächig zugespitzt sind. Es löst sich in 260 Wasser von 10°, in weniger heifsem, leicht in Alkohol, weniger in Aether. Die Krystalle werden bei dem Erwärmen undurchsichtig und schmelzen etwas über 100°; sie sublimiren ohne Rückstand.

Elemiharz. Baup suchte auch, ob in dem Elemiharz aufser dem Amyrin noch andere den vorhergehenden entsprechende Bestandtheile enthalten seien. Er fand indefs darin aufser Amyrin und einem in Weingeist leichtlöslichen amorphen Harz nur noch Einen eigenthümlichen Bestandtheil, welcher dem Breïn vergleichbar ist; Baup bezeichnet denselben als *Elemin*. Das Elemin krystallisirt in dünnen sechsseitigen Prismen, schmilzt bei etwa 200°, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 20 Theilen 88procentigen Weingeists, leichter in heifsem und in stärkerem, auch in Aether, nicht in Wasser.

Gutta-Percha. Untersuchungen von Arppe (1) über die Gutta-Percha sind nur auszugsweise bekannt geworden; er betrachtet diese Substanz als vom Caoutchouc wesentlich verschieden und als bestehend aus einem Gemenge mehrerer Harze, die wahrscheinlich durch Oxydation eines Kohlenwasserstoffs ($C_{10}H_8$ oder $C_{10}H_{16}$?) entstanden seien. Er stellte daraus sechs Harze dar, die verschiedene Löslichkeit derselben in Aether und in Weingeist von verschiedener Stärke und Temperatur benutzend; hinsichtlich der Zusammensetzung derselben erhellt es nicht, ob die angegebenen Formeln sich auf Aequivalentgewichte oder auf Berzelius'sche Atomgewichte beziehen. Für ausführlichere Besprechung müssen wir die vollständigere Mittheilung der Untersuchung abwarten. Arppe giebt noch an, dafs die Gutta-Percha bei der trocknen Destillation ganz andere Producte gebe, als das Caoutchouc.

---

(1) Aus Oefversigt af K. Vetensk. Akad. Förhandl. 1850, Nr. 3, 77 in J. pr. Chem. LIII, 171; Dingl. pol. J. CXXI, 442; Pharm. Centr. 1851, 811.

Farbstoffe. Verhalten zu schwefliger Säure u. a.

Schönbein (1) hat Versuche über das Verhalten der schwefligen Säure zu organischen Farbstoffen beschrieben. Er ist der Ansicht, daſs die schweflige Säure in zweierlei Weise die durch solche Farbstoffe bewirkte Färbung aufheben könne: in einigen Fällen (z. B. bei Indigblau, dem Roth der Cactusblüthen, dem gelben Farbstoff der rohen Seide) so, daſs die schweflige Säure, namentlich unter dem Einflusse des Sonnenlichts, den mit ihr gemengten Sauerstoff zur Oxydation, d. h. Zerstörung der Farbstoffe bestimme, in welchem Fall nach dem Bleichen die ursprüngliche Färbung nicht wieder durch andere Reagentien hervorgebracht werden könne; in den meisten Fällen aber bilde sich eine farblose Verbindung der schwefligen Säure mit dem blauen oder rothen Farbstoff der Blumen, Früchte u. s. w., und dann könne die ursprüngliche Färbung durch Oxydation oder Ausscheidung der schwefligen Säure wieder hergestellt werden. Die Pigmente der gelben Blumen verhalten sich gegen die schweflige Säure indifferent und werden dadurch nicht gebleicht. — Das letztere Verhalten benutzt er (2) zur Ermittelung, ob dem blauen oder rothen Farbstoff einer Blume gelber Farbstoff zugemischt ist, in welchem Fall bei der Behandlung mit schwefliger Säure gelbe Färbung eintritt; er hebt auch noch hervor, daſs mit schwefliger Säure gebleichte und durch oxydirende Substanzen wieder gefärbte Blumen sich nicht abermals mit schwefliger Säure bleichen lassen, wohl aber solche, deren Färbung durch Schwefelwasserstoff wieder hergestellt war. — Endlich hat Schönbein noch darüber Mittheilung gemacht (3), daſs bei dem Schütteln der Lösung eines vegetabilischen Farbstoffs mit geschmolzenem Phosphor und Luft bald Zerstörung des Farbstoffs, durch das gebildete Ozon, eintritt.

(1) J. pr. Chem. LIII, 321; Arch. ph. nat. XVIII, 95; Pharm. Centr. 1851, 817; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 245. — (2) J. pr. Chem. LIV, 76. — (3) J. pr. Chem. LIV, 75.

Lackmus.

Ueber käuflichen Lackmus und die Beimengung von Indigo in demselben hat Pereira(1) Mittheilungen gemacht.

Farbstoff des Safrans.

Quadrat (2) hat den Safran (*Crocus sativus*), namentlich den darin enthaltenen Farbstoff, untersucht. Er stellte letzteren dar durch Ausziehen des Safrans mit Aether (nach dem Verdunsten des ätherischen Auszugs bleibt eine gelbliche fettige Masse, welche nach dem Behandeln mit siedendem Wasser weifs ist, bei etwa 48° schmilzt, sich in siedendem Alkohol löst und bei dem Erkalten der Lösung theilweise auskrystallisirt), Auskochen mit Wasser, Fällen des wässerigen Decocts mit basisch-essigs. Bleioxyd, Zersetzen des Niederschlags in Wasser mit Schwefelwasserstoff, Ausziehen des bei dem Schwefelblei bleibenden Farbstoffs mit siedendem Weingeist, Abdampfen der weingeistigen Lösung im Wasserbad, Behandeln des Rückstandes mit Wasser und Abdampfen der wässerigen Lösung. Der so dargestellte Farbstoff ist ein morgenrothes geruchloses Pulver. Er löst sich in Wasser, leichter in wässerigen Alkalien mit gelber Farbe, ist in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Concentrirte Mineralsäuren verändern ihn unter verschiedenartiger Färbung; verdünnte Mineralsäuren scheiden ihn aus seinen Lösungen verändert in bräunlichrothen, organische Säuren in rothen Flocken ab. Bei 100° getrocknet ergab der Farbstoff die Zusammensetzung $C_{20}H_{13}O_{11}$; bei 120° wird er schwärzlichbraun, bei 150° rothglänzend, bei 180° unter Aufblähen rothbraun; über 200° zersetzt er sich gänzlich. Durch concentrirte Alkalien wird der Farbstoff bei 100° zersetzt; bei der Destillation geht ein ölartiger Körper über, welcher von dem Safranöl verschieden riecht, leichter ist als Wasser, aber nach längerer Zeit zu einer in Wasser untersinkenden bräunlichen Masse wird. Die wässerige Lösung des Farbstoffs giebt

(1) Pharm. J. Trans. X, 325; Pharm. Centr. 1851, 398. — (2) Wien. Acad. Ber. VI, 543 (1851, Mai); J. pr. Chem. LVI, 68; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 340; Pharm. Centr. 1852, 411.

mit basisch-essigs. Bleioxyd einen rothen Niederschlag (bei 100° getrocknet 3 PbO, $C_{20}H_{13}O_{11}$), mit Kupferoxydsalzen einen grünen, mit Kalk- und Barytwasser einen gelben Niederschlag. — Bei der Destillation des Safrans mit Wasser erhält man ein gelbes Oel, welches angenehm riecht, leichter als Wasser ist, und bald zu einer weifslichen, in Wasser untersinkenden Masse wird. Aufserdem enthält der Safran auch Traubenzucker und eine wahrscheinlich eigenthümliche Säure. Der Safran ergab 8,93 pC. alkalisch reagirende Asche, bestehend aus Kohlensäure, Schwefelsäure, Kieselerde, Phosphorsäure, Chlormetallen, Kalk, Magnesia, Kali und Natron.

Farbstoff des Safrans.

Farbstoffe der Krappwurzel.

Schunck (1) hat seine Untersuchungen über die Farbstoffe aus der Krappwurzel fortgesetzt (2), und namentlich auf die Entscheidung der Frage hinzuarbeiten gesucht, ob die bisher als Bestandtheile der Krappwurzel betrachteten Substanzen, welche eigentliche Farbstoffe sind oder in Verbindung mit Alkalien Farben von verschiedener Intensität geben, durch Zersetzung Eines in der Krappwurzel ursprünglich enthaltenen Körpers entstehen. Higgin (3) hauptsächlich hatte dieses darzuthun gesucht; nach ihm enthält der mit kaltem oder lauem Wasser bereitete Auszug der Krappwurzel die von Kuhlmann als *Xanthin* bezeichnete Substanz, welche bei einer Art Gährung des Auszugs allmälig verschwindet, während ein Niederschlag sich bildet, in welchem die ganze färbende Kraft des Auszugs enthalten ist; das Xanthin geht nach ihm bei dieser freiwilligen Zersetzung in Rubiacin und dann in Alizarin über.

Auch Schunck ist der Ansicht, dafs in trockenem Krapp wenig oder gar kein Alizarin enthalten ist; er fol-

(1) Phil. Trans. f. 1851, Part II, 433; Phil. Mag. [4] III, 213. 354; theilweise J. pr. Chem. LV, 490; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 336; Pharm. Centr. 1852, 305; Ann. ch. phys. [3] XXXV, 366; kurze Anzeige Phil.Mag. [4] I, 425; Chem. Gaz. 1851, 117; Instit. 1851, 247. — (2) Seine früheren Untersuchungen vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 767; Jahresber. f. 1849, 455 f. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 778.

Farbstoffe der Krappwurzel.

gert dies daraus, dafs kaltes Wasser dem Krapp fast alles Färbende entzieht, während doch das Alizarin in kaltem Wasser fast unlöslich ist. Die von Higgin beobachtete freiwillige Zersetzung eines solchen Krappauszugs, dafs nämlich die intensiv gelbe Farbe und der bittere Geschmack — die auszeichnendsten Eigenschaften des s. g. Xanthins — verschwinden und ein flockiger Niederschlag mit der ganzen färbenden Kraft sich bildet, findet nach Schunck bei Abschlufs wie bei Zutritt der Luft statt. Schunck fand weiter, dafs bei allen chemischen Veränderungen, wodurch die färbende Kraft eines kalt bereiteten wässerigen Krappauszugs zerstört wird (Erhitzen mit Säuren, Einwirkung von Thonerdehydrat, Magnesia, Zinnoxydul und andern Metalloxyden), auch der bittere Geschmack und die hellgelbe Farbe verschwinden. Der bittere Geschmack des Krapps und des daraus bereiteten Auszugs gehört aber nach Schunck's früherer Untersuchung einer von ihm als *Rubian* (1) bezeichneten Substanz an, und da diese, obgleich sie nicht selbst Farbstoff ist, doch bei den chemischen Veränderungen, wo eigentlicher Farbstoff gebildet wird, wesentlich betheiligt erscheint, so untersuchte Schunck das Rubian und seine Zersetzungsproducte genauer.

Das Rubian läfst sich nur schwierig rein darstellen, da es sich leicht zersetzt und durch kein Metallsalz, mit Ausnahme des basisch-essigs. Bleioxyds, gefällt wird, welches letztere aber auch andere Substanzen niederschlägt. Die dem Rubian am hartnäckigsten anhängende Verunreinigung ist eine Substanz, aus deren wässeriger Lösung bei dem Sieden mit Schwefelsäure oder Salzsäure sich ein grünes Pulver abscheidet. Nach Schunck ist diese Substanz das eigentliche *Xanthin*, und er ist der Ansicht, dafs das, was andere Chemiker so bezeichneten, ein Gemenge von Xanthin mit Rubian gewesen sei; er schlägt vor, den Namen Xanthin ganz bei Seite zu lassen, und jene Substanz, die

(1) Rochleder's Ansicht darüber vgl. S. 546.

Farbstoffe der Krappwurzel.

mit Säuren ein grünes Pulver bildet, *Chlorogenin* zu nennen. Das Chlorogenin hängt dem Rubian hartnäckig an und folgt ihm bei der Fällung durch basisch-essigs. Bleioxyd in den Niederschlag, obgleich das Chlorogenin aus seiner reinen wässerigen Lösung durch dieses Salz nicht gefällt wird. — Zur Reindarstellung des Rubians benutzte Schunck das grofse Anziehungsvermögen poröser Körper auf diese Substanz. Wird Zinnchlorür oder einfach-essigs. Bleioxyd zu einem wässerigen Krappauszug gesetzt, und durch das Filtrat Schwefelwasserstoff geleitet, so entzieht dann siedender Alkohol dem so gefällten und mit kaltem Wasser gut ausgewaschenen Schwefelmetall Rubian, welches frei von Chlorogenin ist. Knochenkohle wirkt ähnlich, und zur Reindarstellung des Rubians empfiehlt Schunck folgendes Verfahren. Krapp (Avignon-Krapp) wird auf einem Seihetuch mit heifsem Wasser (4 engl. Quart auf je 1 Pfund Krapp) übergossen und ausgezogen; zu der gelblich-braunen noch heifsen Flüssigkeit wird Knochenkohle (am besten 1 Unze auf je 1 Pfund Krapp) gesetzt, umgerührt, und die Kohle dann mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser sich bei dem Sieden mit Salzsäure nicht mehr grün färbt; die Kohle wird dann wiederholt mit siedendem Alkohol behandelt, und heifs filtrirt. Das bei dem Abdampfen dieser alkoholischen Flüssigkeit zurückbleibende Rubian enthält noch etwas Chlorogenin, und wird zur Befreiung davon mit der schon einmal angewendeten Knochenkohle in ganz gleicher Weise noch 1- oder 2mal behandelt; schon einmal angewendete Knochenkohle nimmt nämlich nach Schunck aus einer Mischung von Rubian und Chlorogenin nur ersteres auf, frisch ausgeglühte hingegen beide Substanzen. Wenn eine Probe des Alkohols, mit dem die Kohle behandelt wurde, sich bei dem Sieden mit Säure nicht mehr grün färbt, wird die alkoholische Lösung eingedampft, eine sich dabei ausscheidende dunkelbraune flockige Substanz durch Filtriren getrennt, und das in der Flüssigkeit enthaltene Rubian von einem beigemischten

Farbstoffe der Krappwurzel. Zersetzungsproduct entweder so befreit, dafs man die Flüssigkeit mit einfach-essigs. Bleioxyd versetzt, das Filtrat mit basisch-essigs. Bleioxyd fällt, und den hellrothen Niederschlag von Rubian-Bleioxyd nach vollständigem Auswaschen mit Alkohol durch Schwefelwasserstoff oder besser durch Schwefelsäure zersetzt (ein Ueberschufs der letztern wird mittelst kohlens. Bleioxyds entfernt) —, oder so, dafs man nach dem Verjagen des gröfseren Theils des Alkohols Schwefelsäure zu der kalten Flüssigkeit setzt (wodurch die Verunreinigung zersetzt und in braunen harzartigen Tropfen gefällt wird), die Schwefelsäure dann mittelst kohlens. Bleioxyds entfernt, und das Filtrat, zuletzt im Wasserbad und unter Vermeidung zu starker Hitze, zur Trockne eindampft.

Das so dargestellte *Rubian* ist hart, trocken, brüchig, glänzend, unkrystallinisch, getrocknetem Firnifs oder Gummi ähnlich, nicht zerfliefslich, in dünnen Schichten dunkelgelb und durchsichtig, in dickeren Massen dunkelbraun; leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol, unlöslich in Aether; die Lösungen schmecken intensiv bitter. Die wässerige Lösung wird weder durch Säuren noch durch Salze, mit Ausnahme des basisch-essigs. Bleioxyds, gefällt. Concentrirte Schwefelsäure bildet mit Rubian eine blutrothe, in der Hitze sich zersetzende Lösung; Salpetersäure wirkt in der Kälte auf Rubianlösung nicht ein, wohl aber bei dem Kochen, wo sich unter Entwicklung salpetriger Dämpfe die Säure bildet, welche Schunck als Alizarinsäure bezeichnet, andere Chemiker aber als Phtalsäure erkannt hatten (1). Phosphorsäure und organische Säuren wirken auch bei dem Sieden nicht ein. Chlorgas macht wässerige Rubianlösung milchig, und die Flüssigkeit entfärbt sich dann unter Abscheidung eines citrongelben Körpers. Natron verändert die gelbe Farbe der Rubianlösung in Blutroth, Neutralisiren mit Säuren stellt die gelbe Farbe wieder her;

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 773; Jahresber. f. 1850, 525.

Farbstoffe der Krappwurzel.

bei dem Kochen wird die Farbe purpurroth, und Säuren fällen nun einen röthlich-gelben Niederschlag, während die Flüssigkeit farblos wird. Ammoniak verwandelt die gelbe Farbe der Lösung in Blutroth, ohne bei dem Sieden weitere Veränderung hervorzubringen. Kalk- und Barytwasser geben mit Rubianlösung dunkelrothe, in Wasser lösliche Niederschläge; Magnesia färbt die Lösung dunkelroth und geht in sie über; die kohlens. Salze von Kalk und Baryt wirken darauf nicht ein. Thonerdehydrat, Eisenoxydhydrat und Kupferoxyd entziehen der Lösung das Rubian fast vollständig. Alkoholische Lösungen von Rubian reduciren Gold, aber nicht Kupfer oder Silber aus ihren Salzen. — Das Rubian schmilzt bei dem Erhitzen und verbrennt dann mit Flamme und Zurücklassung von Asche; in einer Röhre erhitzt zersetzt es sich bei etwa 130° unter Abgabe von Wasser, und bei stärkerem Erhitzen giebt es orangefarbene Dämpfe, hauptsächlich von Alizarin. — Es ist an und für sich kein Farbstoff; mit Thonerde gebeizte Stoffe färbt es nur schwach orange, mit Eisen gebeizte hellbraun. — Das von Schunck dargestellte Rubian enthielt stets Asche, 5 bis 8 pC., hauptsächlich kohlens. Kalk, welcher nach Schunck das Rubian auch in die Bleioxydverbindung begleitet; nach Abrechnung des Aschegehalts fand Schunck für die bei 100° getrocknete Substanz der Formel $C_{56}H_{34}O_{30}$ nahe entsprechende Resultate. Seine frühere Angabe, daſs das Rubian stickstoffhaltig sei, fand er nicht bestätigt. Für die Bleioxydverbindung (am reinsten erhalten durch Zusatz von einfach-essigs. Bleioxyd zu alkoholischer Rubianlösung, Fällung mit sehr wenig Ammoniak, Waschen mit Alkohol) fand Schunck die Formel $C_{56}H_{34}O_{30}$, 6 PbO (auf den Gehalt an Kalk, der dem Rubian in diese Verbindung folge, ist keine Rücksicht genommen).

Unter den Zersetzungen des Rubians untersuchte Schunck zunächst die durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure, welche beiden Säuren in derselben Weise einwirken. Wird eine mit viel Schwefelsäure versetzte

Farbstoffe der Krappwurzel.

wässerige Rubianlösung zum Sieden erhitzt, so wird sie opalisirend und beim Erkalten scheiden sich orangefarbene Flocken ab; die von diesen getrennte Flüssigkeit ist heller geworden und durch wiederholte Behandlung in derselben Weise kann das darin noch enthaltene Rubian fast vollständig zersetzt werden, unter Bildung neuer Mengen der orangefarbenen Flocken. Die Flocken enthalten 1) *Alizarin*, 2) *Rubiretin* (in Schunck's früherer Untersuchung als Alpha-Harz bezeichnet), 3) *Verantin* (früher als Beta-Harz bezeichnet), 4) *Rubianin* (früher nicht berücksichtigt); die von den Flocken getrennte Flüssigkeit enthält eine Art von *Zucker*.

Der Alizaringehalt der orangefarbenen Flocken kann leicht nachgewiesen werden durch Lösen derselben in Alkohol, Zusatz von Thonerdehydrat, Behandeln der Thonerdeverbindung mit einer Lösung von kohlens. Kali oder Natron, so lange diese etwas auflöst, Zersetzen des Rückstands mit Säure, und Lösen der sich abscheidenden Flocken von Alizarin in Alkohol, wo dieses in Krystallen erhalten werden kann. Zur Reindarstellung aller in jenen orangefarbenen Flocken enthaltenen Substanzen schreibt Schunck folgenden Weg vor. Sie werden wiederholt mit siedendem Alkohol behandelt und die röthlichgelbe Lösung heifs filtrirt, wo sich bei dem Erkalten *Rubianin* als gelbe oder bräunlichgelbe krystallinische Masse abscheidet; ist es nicht rein gelb oder unvollkommen krystallisirt, so enthält es Verantin, zu dessen Entfernung in Alkohol gelöst, und das Verantin mit einfach-essigs. Bleioxyd ausgefällt wird, während das Rubianin in Lösung bleibt und bei dem Erkalten der siedend filtrirten Flüssigkeit sich in langen citrongelben seideartigen Nadeln ausscheidet. Aus der Flüssigkeit, aus welcher sich Rubianin ausgeschieden hatte, wird durch essigs. Thonerde alles *Alizarin* nebst etwas Verantin gefällt; der mit Alkohol ausgewaschene Niederschlag wird mit Salzsäure zersetzt, und die sich ausscheidenden rothen Flocken in Alkohol gelöst; bei Zusatz von einfach-essigs. Kupfer-

Farbstoffe der Krappwurzel.

oxyd wird Verantin-Kupferoxyd gefällt, während Alizarin-Kupferoxyd in Lösung bleibt, aus welcher Lösung das Alizarin durch Salzsäure ausgefällt und dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Die von dem Thonerde-Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit Salzsäure versetzt und mit kaltem Wasser ausgewaschen; das Zurückbleibende wird wiederholt mit siedendem Wasser behandelt, mit welchem bräunlich-gelbe Flocken abgegossen werden können, während eine braune harzige Masse zurückbleibt. Die letztere enthält hauptsächlich *Rubiretin*, welches durch Lösen in kaltem Alkohol gereinigt wird, wo etwas Verantin zurückbleibt. Die bräunlich-gelben Flocken enthalten hauptsächlich *Verantin* und Rubianin; bei wiederholter Behandlung mit siedendem Wasser wird letzteres entzogen, und das zurückbleibende Verantin (zusammen mit dem aus den oben erwähnten Verbindungen mit Blei- und mit Kupferoxyd abgeschiedenen) durch wiederholtes Lösen in wenig siedendem Alkohol und Abscheidenlassen durch Abkühlen gereinigt.

Statt reines Rubians kann auch geradezu wässeriger Krappauszug zu der Darstellung dieser verschiedenen Substanzen benutzt werden, da das grüne Zersetzungsproduct des in diesem Auszug neben Rubian noch enthaltenen Chlorogenins in Alkohol unlöslich ist. Der Krappauszug giebt indeſs weniger Rubianin, und an dessen Stelle Rubiacin.

Hinsichtlich des *Alizarins* beharrt Schunck dabei, für das krystallisirte die Zusammensetzung $C_{14}H_5O_4 + 3\,HO$ anzunehmen. Er findet für das bei 100° getrocknete die Formel $C_{14}H_5O_4$ durch eine neue Analyse rein-dunkelgelber Krystalle bestätigt, und der Bleioxydgehalt einer durch Fällung der alkoholischen Lösung mit einfach-essigs. Bleioxyd bereiteten Verbindung entsprach nahe der Formel $C_{14}H_4O_3$, PbO. Die Bildung des Alizarins aus Rubian erklärt er nach dem Schema $C_{56}H_{34}O_{30} = 4\,C_{14}H_5O_4 + 14\,HO$.

Farbstoffe der Krappwurzel.

Er verwirft die von Wolff und Strecker (1) für das Alizarin aufgestellte Formel $C_{20}H_6O_6$, und glaubt, dafs ein dieser Formel entsprechend zusammengesetztes Alizarin unrein sei; namentlich Verantin könne beigemischt sein, welches den Alizarinkrystallen eine bräunliche oder röthliche Färbung ertheile und sich selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht ganz entfernen lasse, wohl aber durch die oben angegebene Behandlung mit essigs. Kupferoxyd.

Das *Verantin* (früher als Beta-Harz bezeichnet) ist ein röthlich-braunes Pulver, welches vor dem Verbrennen schmilzt, und in einer Glasröhre erhitzt ein öliges Sublimat (wenn rein, ohne eine Spur von Krystallen) giebt. Es löst sich in Schwefelsäure mit brauner Farbe, wird durch verdünnte Salpetersäure selbst bei dem Sieden nicht verändert, während bei dem Kochen mit concentrirter Salpetersäure sich unter Entwicklung salpetriger Dämpfe eine gelbe Flüssigkeit bildet. Es löst sich fast gar nicht in siedendem Wasser, aber leicht in siedendem Alkohol. Mit alkalischen Flüssigkeiten bildet es schmutzig-braunrothe Lösungen, aus denen es durch Säuren in braunen Flocken gefällt wird; die ammoniakalische Lösung verliert bei dem Verdunsten das Ammoniak gänzlich und hinterläfst das Verantin als durchscheinende braune Haut. Die ammoniakalische Lösung wird durch Chlorcalcium und Chlorbaryum, die alkoholische durch essigs. Bleioxyd und essigs. Kupferoxyd dunkelbraun gefällt. Wenn frei von Alizarin, ertheilt das Verantin gebeizten Stoffen keine Farbe. Für das bei 100° getrocknete Verantin stellt Schunck die Formel $C_{14}H_5O_5$ auf, nach welcher es von dem Alizarin um den Mehrgehalt von 1 Aeq. Sauerstoff verschieden wäre; für eine durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit Chlorbaryum bereitete und bei 100° getrocknete Barytverbindung fand er die Zusammensetzung 2 $(C_{14}H_4O_4, BaO) + C_{14}H_5O_5$;

(1) Jahresber. f. 1850, 524.

für die Kupferoxydverbindung bei gleicher Bereitungsweise einmal $C_{14}H_4O_4$, CuO, ein andermal 3 ($C_{14}H_4O_4$, CuO) + $C_{14}H_5O_5$. Er ist der Ansicht, das, was andere Chemiker als Purpurin, Oxylizarinsäure oder Krapppurpur bezeichneten und als einen besonderen in der Krappwurzel enthaltenen Farbstoff betrachteten, sei nur ein Gemenge von Alizarin und Verantin; es giebt nach ihm eine Doppelverbindung von beiden mit Thonerde, die in siedender Alaunlösung leichter löslich ist, als die Verbindung jeder einzelnen dieser Substanzen mit Thonerde.

Farbstoffe der Krappwurzel.

Rubiretin (früher als Alpha-Harz bezeichnet) ist eine braune undurchsichtige harzige Masse, die in der Kälte brüchig, in siedendem Wasser weich ist, und bei höherer Temperatur unzersetzt schmilzt. Mit kalter Schwefelsäure giebt es eine gelblich-braune Lösung; durch siedende Salpetersäure wird es zu einer gelben Substanz. Mit Alkalien giebt es bräunlich-rothe Lösungen, aus denen es durch Säuren in braunen Flocken gefällt wird. In einer Glasröhre erhitzt giebt es ein öliges Sublimat neben wenig Alizarin. Frei von diesem, färbt es nicht. Für das bei 100° getrocknete stellt Schunck die Formel $C_{14}H_6O_4$ (die auch die der Benzoësäure ist) auf. Das Atomgewicht liefs sich nicht feststellen, da die Verbindungen mit Bleioxyd oder Baryt nicht übereinstimmende Resultate ergaben. Die Bildung des Rubiretins neben Verantin aus Rubian erklärt Schunck nach dem Schema $C_{56}H_{34}O_{30} = 2\ C_{14}H_5O_5 + 2\ C_{14}H_6O_4 + 12\ HO$.

Rubianin scheidet sich aus der Lösung in siedendem Alkohol in citrongelben seideartigen Nadeln ab; es löst sich in siedendem Wasser mehr, in Alkohol weniger, als die vorhergehenden Substanzen. Es gleicht vielfach dem von Schunck früher beschriebenen Rubiacin, ist aber heller, giebt bei dem Erhitzen in einer Glasröhre weniger krystallinisches Sublimat und unterscheidet sich auch dadurch, dafs seine Lösung in Schwefelsäure sich bei dem Erhitzen unter Entwicklung schwefliger Säure schwärzt,

Farbstoffe der Krappwurzel.

dafs es sich in concentrirter Eisenchloridlösung mit dunkelbrauner Farbe löst, ohne zu Rubiacinsäure zu werden, und dafs seine alkoholische Lösung durch einfach-essigs. Bleioxyd nicht gefällt wird. Von Salpetersäure wird es selbst beim Sieden nur gelöst, nicht zersetzt. In kalten Lösungen von kohlens. Kali oder Natron oder in wässerigem Ammoniak löst es sich nicht; bei dem Sieden löst es sich mit blutrother Farbe, scheidet sich aber allmälig unverändert wieder ab. Die ammoniakalische Lösung wird durch Chlorbaryum und Chlorcalcium roth gefällt. Die Analysen des bei 100° getrockneten Rubianins lassen in Ungewifsheit, ob ihm die Formel $C_{28}H_{17}O_{13}$, $C_{32}H_{19}O_{15}$ oder $C_{44}H_{24}O_{20}$ zukomme (das Atomgewicht des Rubianins liefs sich nicht ermitteln); nach der ersteren Formel, welche Schunck indefs für die weniger wahrscheinliche hält, erklärt er die Bildung des Rubianins neben Verantin aus Rubian nach dem Schema $C_{56}H_{34}O_{30} = C_{28}H_{17}O_{13} + 2\ C_{14}H_5O_5 + 7\ HO$.

Die bei der Zersetzung der Rubianlösung durch Sieden mit Schwefelsäure sich bildende, von den orangefarbenen Flocken (S. 538) getrennte Flüssigkeit ist schwach gelb, und wird nach dem Neutralisiren mit kohlens. Bleioxyd farblos; das Filtrat enthält unkrystallisirbaren *Zucker*. Bei Verdampfen über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur bleibt ein süfslich und dann etwas bitter schmeckender Syrup, der durch Trocknen bei 100° zu einer weichen, zähen, sehr hygroscopischen Masse wird. Diese Zuckerart bildet mit Salpetersäure Oxalsäure; bei dem Kochen der wässerigen Lösung mit Aetzkali oder Aetznatron bräunt sie sich unter Ausscheidung eines braunen Pulvers; diese Zuckerart ist der geistigen Gährung fähig. Die Analyse ergab für die bei 100° getrocknete Substanz gleichviel Aeq. Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; unter der Voraussetzung der Formel $C_{14}H_{14}O_{14}$ enthielte sie einfach 9 HO mehr, als das Verantin; unter Annahme der wahrscheinlicheren Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$ erklärt Schunck, je nachdem man dem Rubianin die Formel $C_{32}H_{19}O_{15}$ oder $C_{44}H_{24}O_{20}$

beilegt (vgl. S. 542), die Bildung dieser Zuckerart neben Rubianin aus Rubian nach dem Schema $C_{56}H_{34}O_{30} + 9\ HO = 2\ C_{12}H_{12}O_{12} + C_{32}H_{19}O_{15}$ oder $C_{56}H_{34}O_{30} + 2\ HO = C_{12}H_{12}O_{12} + C_{44}H_{24}O_{20}$.

Farbstoffe der Krappwurzel.

Bei der Zersetzung des Rubians durch Säuren zersetzen sich nach Schunck's Ansicht gleichzeitig mehrere Atome Rubian in verschiedener Weise, um die beschriebenen 5 Zersetzungsproducte zu bilden, deren Mengenverhältnifs je nach der Temperatur u. a. Umständen verschieden ist; und er hält es für möglich, das Rubian vollständig in Alizarin (von welchem er immer am wenigsten erhielt) umzuwandeln, welches letztere allein er als bei der Krappfärberei nützlich und wirksam betrachtet.

Auch Rochleder (1) hat die Krappwurzel untersucht, aber mit wesentlich verschiedenen Resultaten. — Er trägt die zerschnittene (aus dem Orient stammende) Wurzel in siedendes Wasser; das so entstehende rothgelbe Decoct wird mit einfach-essigs. Bleioxyd versetzt, wo ein violetter Niederschlag *(A)* entsteht und die überstehende Flüssigkeit *(B)* gelb gefärbt bleibt.

Der mit Wasser ausgewaschene violette Niederschlag *A* enthält nach Rochleder alles *Alizarin* und *Purpurin*, etwas *Fett*, *Citronsäure*, Spuren von *Ruberythrinsäure* und *Rubichlorsäure*, *Schwefelsäure* und *Phosphorsäure* an Bleioxyd gebunden. — Der Niederschlag wird in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die Flüssigkeit (welche Schwefelsäure, Phosphorsäure, Citronsäure, Spuren von Ruberythrinsäure und Rubichlorsäure enthält) von dem Schwefelblei (bei welchem Fett, Alizarin und Purpurin bleiben) getrennt. Ein Dritttheil der Flüssigkeit wird mit einfach-essigs. Bleioxyd ausgefällt, die andern zwei Dritttheile zugesetzt und damit während 24 Stunden in mäfsiger

(1) Wien. Acad. Ber. VI, 433 (1851, April); J. pr. Chem. LV, 385; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 321; Pharm. Centr. 1851, 919; Chem. Gaz. 1852, 21; Ann. ch. phys. [3] XXXV, 373; kurze Anzeige einiger Resultate Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 246.

Farbstoffe der Krappwurzel.

Wärme stehen gelassen, der Niederschlag (wenig citrons., viel schwefels. und etwas phosphors. Bleioxyd) durch Filtriren getrennt, das Filtrat (freie Essigsäure, viel Citronsäure und etwas Bleioxyd) mittelst basisch-essigs. Bleioxyds ausgefällt, der Niederschlag in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die Flüssigkeit im leeren Raume über Schwefelsäure zur Syrupdicke eingedunstet, wo dann körnige Krystalle von *Citronsäure* sich ausscheiden, die im leeren Raume getrocknet die Zusammensetzung $C_{12}H_8O_{14}$ ergaben. Aepfelsäure, Oxalsäure oder Weinsäure fand Rochleder in dem von ihm untersuchten Krapp nicht. — Der oben erwähnte Niederschlag von Schwefelblei wird mit Alkohol ausgekocht und so eine dunkel-braungelbe Lösung von Fett, Alizarin und Purpurin erhalten. Auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung scheidet sich eine gelbe Gallerte aus, die sich zu Flocken zusammenzieht und *Alizarin* neben wenig Fett und Purpurin enthält; diese Flocken werden durch Auswaschen mit kaltem Aether vom Fett befreit und in siedendem Aether gelöst, wo bei langsamem Verdunsten der ätherischen Lösung Alizarin in glänzenden orangefarbenen Blättern auskrystallisirt. Rochleder nimmt für das bei 100° getrocknete Alizarin die Formel $C_{60}H_{19}O_{19}$ an. — *Purpurin* war in dem von ihm untersuchten Krapp nur in sehr kleiner Menge enthalten. Er ist der Ansicht, dafs das Purpurin wie Indigo reducirt und durch Sauerstoffaufnahme wieder regenerirt werden könne. Wird ein Gemenge von Alizarin und Purpurin in Aetzkalilösung aufgenommen und mit wässerigem schwefels. Eisenoxydul vermischt in einem verschlossenen Gefäfse sich selbst überlassen, so entsteht ein beinahe schwarzer Niederschlag und eine braungelbe Flüssigkeit, die in Berührung mit Luft augenblicklich blutroth wird und auf Zusatz von Salzsäure Purpurin ausscheidet.

Wird die Flüssigkeit *B* (S. 543) mit dreibasisch-essigs. Bleioxyd versetzt, so bildet sich ein im Ueberschufs des Fällungsmittels leichtlöslicher röthlicher Niederschlag, wel-

Farbstoffe der Krappwurzel.

cher hauptsächlich *Ruberythrinsäure*, aber auch Rubichlorsäure, wenig Citronsäure und Spuren von Phosphorsäure an Bleioxyd gebunden enthält; die überstehende Flüssigkeit *(C)* ist gelb gefärbt. Dieser Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das entstehende Schwefelblei mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen; die Flüssigkeit enthält Phosphorsäure, Citronsäure, Rubichlorsäure und wenig Ruberythrinsäure, der gröfste Theil der letzteren bleibt bei dem Schwefelblei zurück. Letzteres wird mit Alkohol ausgekocht, die gelbe alkoholische Lösung im Wasserbad concentrirt, Wasser und etwas wässerige Barytlösung zugesetzt, der entstehende weifse Niederschlag entfernt, und der Flüssigkeit mehr Barytwasser zugesetzt, wo ruberythrins. Baryt in dunkel-kirschrothen Flocken niederfällt. Diese werden in verdünnter Essigsäure gelöst; die gelbe Lösung wird mit Ammoniak nicht ganz vollständig neutralisirt und mit dreibasisch-essigs. Bleioxyd versetzt, wo ein zinnoberrothes Bleioxydsalz sich ausscheidet, das mit alkoholhaltigem Wasser ausgewaschen und in Alkohol vertheilt mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die Flüssigkeit wird mit dem suspendirten Schwefelblei zum Sieden erhitzt und heifs filtrirt; aus der goldgelben Lösung erhält man hellgelbe Krystalle von Ruberythrinsäure, welche durch Auspressen und Umkrystallisiren aus möglichst wenig siedendem Wasser gereinigt wird. Die so dargestellte Säure bildet seideglänzende gelbe Prismen, und ist nach dem Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure $C_{72}H_{40}O_{40}$. Sie löst sich schwierig in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. Ihre wässerige Lösung giebt durch Vermischen mit Alaunlösung und Fällen mit Ammoniak einen schönen zinnoberrothen Lack. Ein Bleioxydsalz — dargestellt durch Vermischen der wässerigen, mit wenig Alkohol versetzten Lösung der Säure mit basisch-essigs. Bleioxyd, Erwärmen bis zum Kochen, und Auswaschen des Niederschlags mit alkoholhaltigem Wasser — ergab nach dem Trocknen im leeren Raume über Schwefelsäure

Farbstoffe der Krappwurzel. eine durch die Formel 10 PbO, $C_{72}H_{37}O_{37}$ ausdrückbare Zusammensetzung. Wird die Ruberythrinsäure mit wässerigem Eisenchlorid zum Sieden erhitzt, so bildet sich eine dunkel-braunrothe Lösung, die beim Erkalten klar bleibt, bei Zusatz von Salzsäure gelb wird und die Säure in gelben Flocken fallen läfst. — Die Ruberythrinsäure löst sich in wässerigen Aetzalkalien mit blutrother Farbe; bei dem Kochen der Lösung geht die Farbe plötzlich in die der alkalischen Alizarinlösungen über. Wird eine wässerige Lösung der Säure mit Salzsäure versetzt, so wird die Lösung blasser gelb; bei dem Erwärmen tritt Trübung ein, bei dem Kochen Bildung einer gelben Gallerte, die sich zu gelben Flocken von Alizarin zusammenzieht; in der davon abfiltrirten Flüssigkeit läfst sich nach Entfernung der Salzsäure durch kohlens. Bleioxyd und Bleioxydhydrat eine zuckerartige Substanz nachweisen, welche bei dem Erwärmen mit einer alkalischen Lösung von Kupferoxyd dieses zu Oxydul reducirt. Rochleder erklärt die Bildung von Alizarin und Zucker bei der Einwirkung von Alkalien oder Säuren in der Hitze auf Ruberythrinsäure nach dem Schema :

$$\underset{\text{Ruberythrinsäure}}{C_{72}H_{40}O_{40}} = \underset{\text{Zucker}}{C_{12}H_{10}O_{10}} + \underset{\text{Alizarin}}{C_{60}H_{30}O_{30}}.$$

Rochleder glaubt, Runge's Krappgelb, sowie Kuhlmann's, Schunck's und Higgin's Xanthin sei im Wesentlichen mit der Ruberythrinsäure identisch (1); auf der Zersetzung dieser Säure beruhe die Anwendung der Schwefelsäure zur Darstellung von Garancin, Garanceux und Colorin.

Wird die gelbe Flüssigkeit *C* (S. 545) mit Ammoniak versetzt, so entsteht zuerst ein rosenrother, dann ein fast weifser Niederschlag, welcher etwas ruberythrins., rubichlors., sechsbasisch-essigs. Bleioxyd und eine Verbindung von Traubenzucker mit Bleioxyd enthält. Dieser Niederschlag wird in Wasser mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt;

(1) Auch Schunck's Rubian (S. 534 ff.) hält Rochleder für unreine Ruberythrinsäure (Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 215).

Farbstoffe der Krappwurzel.

die Ruberythrinsäure bleibt gröfstentheils bei dem Schwefelblei, die davon getrennte Flüssigkeit wird in einem verschlossenen Gefäfs mit Thierkohle digerirt, von der Kohle getrennt, mit basisch-essigs. Bleioxyd versetzt, von dem hierbei entstehenden Niederschlag getrennt und mit ammoniakalischer Lösung von essigs. Bleioxyd gefällt. Der entstehende weifse Niederschlag enthält Zucker und Rubichlorsäure; er wird beim Kochen schmutzig gelb, und zieht an der Luft Kohlensäure an. Er wird mit Alkohol ausgewaschen, in absolutem Alkohol mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt, die Lösung vom Schwefelblei (mit welchem der meiste Zucker zurückbleibt) getrennt, im luftleeren Raum über Schwefelsäure und Kalihydrat verdunstet, und aus dem Rückstand die *Rubichlorsäure* mittelst absoluten Alkohols ausgezogen. Diese Säure ist unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und Wasser; im reinen Zustand ist sie farblos, bei beginnender Zersetzung schwach gelb; sie ist geruchlos und schmeckt fade. Ihre Lösungen färben sich beim Eindampfen im Wasserbad an der Luft braungelb und hinterlassen eine klebende Masse. Die Rubichlorsäure wird durch Alkalien gelb gefärbt; Zusatz einer Säure hebt die Färbung wieder auf. Sie giebt mit Barytwasser und einfach-essigs. Bleioxyd keinen Niederschlag, mit basisch-essigs. Bleioxyd einen schwachen, mit ammoniakalischem essigs. Bleioxyd einen voluminösen weifsen Niederschlag; die Zusammensetzung einer auf letztere Art bereiteten, im luftleeren Raume getrockneten Verbindung drückt Rochleder aus durch $C_{84}H_{59}O_{65} + 25\,PbO = 11\,(PbO,HO) + 2\,(C_{14}H_8O_9, 3\,PbO) + 4\,(C_{14}H_8O_9, 2\,PbO)$; er führt an, dafs Willigk dieselbe Säure in dem Kraut von *Rubia tinctorum* und R. Schwarz dieselbe in dem Kraut von *Asperula odorata* gefunden habe. — Bei dem Erwärmen der Rubichlorsäure mit Salzsäure entsteht ein dunkelgrünes, in Alkalien mit blutrother Farbe lösliches Pulver, das bei 100° getrocknet mifsfarbig wird; Rochleder nennt es *Chlorrubin*, und nach seiner Ansicht ist es im Wesentlichen $C_{12}H_4O_3$; je

Farbstoffe der Krappwurzel. nach dem Grad und der Dauer des Erwärmens und der Menge der angewendeten Salzsäure zeige es etwas verschiedene Färbung und halte es bei dem Trocknen im luftleeren Raume wechselnde Mengen von chemisch-gebundenem Wasser zurück. Mit ihm zugleich bilde sich Ameisensäure, und die Zersetzung der Rubichlorsäure bei Erwärmung mit Salzsäure gehe vor sich nach dem Schema :

$$\underset{\text{Rubichlorsäure}}{C_{14}H_8O_9} = \underset{\text{Ameisensäure}}{C_2H_2O_4} + \underset{\text{Chlorrubin}}{C_{12}H_4O_3} + 2\,HO.$$

Aufser den angeführten fand Rochleder keine andere organische Substanz in dem wässerigen Decoct des Krapps. — Der mit siedendem Wasser erschöpfte Krapp enthält noch ziemlich viel Farbstoff, theilweise entziehbar durch Alkohol; die so behandelte Wurzel giebt an siedende Kalilösung Pektinsäure nebst etwas Alizarin, aber auch dann noch enthält der Krapp etwas Farbstoff, welcher nur durch Kochen mit schwefelsäurehaltigem Weingeist vollständig entzogen werden kann.

In einer späteren Mittheilung (1) giebt Rochleder noch Folgendes an. Die bei 100° getrocknete Ruberythrinsäure hat dieselbe Zusammensetzung wie die im luftleeren Raume getrocknete. Mit der Ruberythrinsäure zeigt das von Anderson (2) in der Morinda citrifolia gefundene *Morindin* die gröfste Aehnlichkeit, und ist vielleicht damit identisch; das aus dem Morindin entstehende *Morindon* ist wahrscheinlich mit dem Alizarin identisch. Mit dem Alizarin hat auch die aus der Parmelia parietina von Rochleder und Heldt (3) dargestellte *Chrysophansäure* ($C_{20}H_8O_6 = C_{20}H_7O_5 + HO$) grofse Aehnlichkeit, und nach Rochleder bestände zwischen Chrysophansäure ($C_{20}H_7O_5$) und Alizarin ($C_{20}H_6O_6$) derselbe Zusammenhang wie zwischen Aldehyd ($C_4H_4O_2$) und Essigsäure ($C_4H_3O_3$). — Für das *Purpurin* (4)

(1) Wien. Acad. Ber. VII, 806 (1851, December); Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 205; J. pr. Chem. LVI, 85; Pharm. Centr. 1852, 358. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 748. — (3) Ann. Ch. Pharm. XLVIII, 13; Berzelius' Jahresber. XXIV, 385. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1850, 522. 526.

schlägt er die Formel $C_{60}H_{20}O_{20}$ vor, in welcher 4 Aeq. Wasser durch 4 Aeq. Bleioxyd ersetzbar seien.

Zucker.

Péligot (1) hat den Niederschlag untersucht, welcher sich bei dem Erhitzen einer mit Kalk gesättigten Zuckerlösung bildet und bei dem Erkalten der Flüssigkeit wieder verschwindet; dasselbe Verhalten zeigt eine Lösung der Verbindung, welche aus einer mit Kalk gesättigten Zuckerlösung durch Alkohol gefällt wird, und getrocknet die Zusammensetzung $C_{12}H_{11}O_{11}$, CaO hat. Wird eine solche Flüssigkeit von dem darin durch Erhitzen gebildeten Niederschlag siedend heifs abfiltrirt, so kann letzterer jetzt ausgewaschen werden; er hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{11}O_{11}$, 3 CaO, braucht mehr als 100 Theile kaltes und mehr als 200 Theile siedendes Wasser zur Lösung. Die leichtlösliche Verbindung $C_{12}H_{11}O_{11}$, CaO zerfällt also beim Erhitzen der Lösung in die schwerlösliche $C_{12}H_{11}O_{11}$, 3 CaO und freien Zucker, und bildet sich wieder bei dem Erkalten, wenn die letztere mit der zuckerhaltigen Flüssigkeit in Berührung bleibt. — Péligot fand, dafs sich um so mehr Kalk in einer Zuckerlösung auflöst, je concentrirter dieselbe ist; Soubeiran's (2) Behauptung, dafs sich bei einem Ueberschufs an Kalk stets eine Verbindung 2 $C_{12}H_{11}O_{11}$, 3 CaO bilde, bestätigte sich nicht. Aus Péligot's Versuchen, wo die Zusammensetzung (*A* Zucker auf 100 Wasser) und das spec. Gew. *(B)* der Zuckerlösung, das spec. Gew. *(C)* derselben nach dem Sättigen mit Kalk, und der Gehalt des bei 120° getrockneten, aus letzterer Lösung erhaltenen Abdampfrückstandes an Kalk *(D)* und Zucker *(E)* bestimmt wurden, geben wir folgenden Auszug :

(1) Compt. rend. XXXII, 333; J. pharm. [3] XIX, 324; Dingl. pol. J. CXX, 302; im Ausz. Instit. 1851, 74; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 342; J. pr. Chem. LII, 405; Pharm. Centr. 1851, 296. — (2) J. pharm. [3] I; Berzelius' Jahresber. XXIII, 379.

Zucker.

A	B	C	D	E
40,0	1,122	1,179	21,0	79,0
35,0	1,110	1,166	20,5	79,5
30,0	1,096	1,148	20,1	79,9
25,0	1,082	1,128	19,8	80,2
20,0	1,068	1,104	18,8	81,2
15,0	1,052	1,080	18,5	81,5
10,0	1,036	1,058	18,1	81,9
5,0	1,018	1,026	15,3	84,7
2,5	1,009	1,014	13,8	86,2

Péligot glaubt, dafs sich bei der Auflösung des Kalks in Zuckerlösung zunächst die Verbindung $C_{12}H_{11}O_{11}$, CaO bilde, welche je nach der Concentration verschiedene Mengen Kalk lösen könne. — Soubeiran (1) betrachtet die Frage über die Existenz einer besonderen Verbindung 2 $C_{12}H_{11}O_{11}$, 3 CaO noch nicht als entschieden.

Barreswil (2) fand, dafs die Lösung der Verbindung von Zucker und Kalk kohlens. Kalk aufzulösen vermag. Dubrunfaut (3) fand dieses bestätigt; er bespricht aufserdem die Verbindungen des Zuckers mit Basen im Allgemeinen, zunächst in Beziehung auf Darstellung des Zuckers, und giebt an, dafs eine Lösung von Zuckerkalk sich erst bei einer um so höheren Temperatur trübt, je concentrirter sie ist. Nach Bobierre (4) ist auch phosphors. Kalk 3 CaO, PO_5, namentlich frisch gefällter, in der Lösung von Zuckerkalk löslich.

Mannit.

Nach Z. Roussin (5) ist Mannit in den Blättern von *Syringa vulgaris* enthalten.

Quercit (Eichelzucker).

Braconnot (6) hatte in den Eicheln eine Zuckerart entdeckt, welche er als mit dem Milchzucker identisch oder doch als demselben sehr nahe verwandt betrachtete. —

(1) J. pharm. [3] XIX, 329. — (2) J. pharm. [3] XIX, 330; Compt. rend. XXXII, 469; Instit. 1851, 106; Dingl. pol. J. CXX, 306; J. pr. Chem. LIII, 62; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 344. — (3) Compt. rend. XXXII, 498; Instit. 1851, 114; Dingl. pol. J. CXXI, 308. — (4) Compt. rend. XXXII, 859; Instit. 1851, 187; J. pr. Chem. LIII, 508; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 344. — (5) J. chim. méd. [3] VII, 754. — (6) Jahresber. f. 1849, 485 f.

Quercit (Eichelzucker).

Dessaignes (1) hat diese Zuckerart, welche als *Quercit* oder *Eichelzucker* bezeichnet worden ist, genauer untersucht. Der Quercit krystallisirt in schönen Prismen, verliert bei 210° Nichts an Gewicht, schmilzt bei 235° unter Aufstofsung eines sich krystallinisch verdichtenden Dampfes, wird aber hierbei nur zum sehr kleinen Theile unter Schwärzung zersetzt. Seine Zusammensetzung ist $C_{12}H_{12}O_{10}$. Aus der Auflösung von Quantitäten Quercit und Baryt, die den Formeln $C_{12}H_{12}O_{10}$ und 2 BaO entsprachen, krystallisirte beim Erkalten und dann noch auf Zusatz von Alkohol viel Barythydrat; es blieb eine wenig gefärbte gummiartige Lösung, welche nicht krystallisirte und im leeren Raume zu einer undurchsichtigen Masse wurde; so getrocknet enthielt die letztere 29,4 pC. Baryt und verlor sie bei 150° 5,9 pC. Wasser, wonach Dessaignes dafür die Formel BaO, $C_{12}H_{12}O_{10} + 2\ HO$ aufstellt. — Der Quercit giebt mit gewöhnlicher Salpetersäure erhitzt nur Oxalsäure, keine Schleimsäure; mit concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben löst er sich ohne Färbung, und bildet er damit eine gepaarte Säure, deren Kalksalz nicht krystallisirt. Mit einer Mischung von concentrirter Schwefel- und Salpetersäure bildet er eine detonirende Nitroverbindung, *Nitroquercit*, welcher weifs, harzartig, in Wasser unlöslich, in heifsem Alkohol löslich ist, aber nicht krystallisirt und sich dadurch vom Nitromannit unterscheidet. Eine wässerige Lösung von Quercit kann mit Aetzkali einige Zeit erhitzt werden, ohne sich zu färben; sie löst nur wenig Kalk, aber leicht Baryt auf; mit essigs. Kupferoxyd gekocht reducirt sie das Kupferoxyd nicht, bei längerem Kochen mit schwefels. Kupferoxyd und Kali schlägt sich nur eine Spur Kupferoxydul nieder. Basisch-essigs. Bleioxyd giebt mit der Lösung keine Fällung, aber auf Zusatz von Ammoniak in der Hitze bildet sich

(1) Compt. rend. XXXIII, 308; Instit. 1851, 298; J. pharm. [3] XX, 335; Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 103; J. pr. Chem. LV, 30; Pharm. Centr. 1851, 746.

ein reichlicher Niederschlag, welcher bei dem Erkalten nicht krystallinisch wird. Der Quercit ist der geistigen Gährung nicht fähig; beim Zusammenstehen mit faulendem Caseïn und Wasser bleibt er unverändert.

Nitromannit und Nitroquercit.

Dessaignes (1) fand weiter, dafs aus dem Nitromannit oder dem Nitroquercit Mannit oder Quercit auf die Art wieder hergestellt werden kann, dafs man die Nitroverbindung in warmem Alkohol auflöst, und rasch einen grofsen Ueberschufs einer sehr concentrirten Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium zusetzt; es entwickelt sich viel Ammoniak und Schwefel scheidet sich aus, und in der (manchmal braungefärbten) Flüssigkeit ist wiederhergestellter Mannit oder Quercit enthalten.

Inosit.

Scherer (2) hat gefunden, dafs der Inosit bei der von ihm früher (3) angewendeten Bereitungsweise nicht etwa durch Einwirkung der Schwefelsäure auf einen anderen Körper als Zersetzungsproduct des letzteren entsteht, sondern dafs auch Inosit erhalten wird, wenn man nur so viel Schwefelsäure anwendet, dafs der vorher zugesetzte Baryt nicht ganz vollständig ausgefällt wird. Eine sehr empfindliche Reaction für die kleinsten Mengen von Inosit fand Scherer in der lebhaft rosenrothen Färbung, welche eintritt, wenn Inosit oder eine denselben enthaltende Mischung mit Salpetersäure auf dem Platinblech fast bis zur Trockene eingedampft, der Rückstand sodann mit Ammoniak und etwas Chlorcalcium übergossen und abermals vorsichtig zur Trockene verdunstet wird. Andere Kohlehydrate geben diese Färbung nicht.

Stärkmehl.

Ueber die Bereitung von Arzneimitteln, welche eine lösliche Verbindung von Jod und Stärkmehl enthalten

(1) Compt. rend. XXXIII, 462; Instit. 1851, 347; Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 251; J. pr. Chem. LV, 83. — (2) Verhandl. d. phys.-med. Gesellsch. in Würzburg, 1851, II, 212; J. pr. Chem. LIV, 405; Pharm. Centr. 1852, 192; Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 375 (an welchem letzteren Ort auch angegeben ist, dafs Socoloff und Panum den Inosit leicht aus dem Herzmuskel, aber keine Spur desselben aus anderer Muskelflüssigkeit erhielten). — (3) Jahresber. f. 1850, 537.

sollen, haben Magnes-Lahens (1) und Lassaigne (2) Mittheilungen gemacht.

Pflanzenschleim.

Kützing (3) hat seine Ansichten über den Pflanzenschleim und die damit verwandten Substanzen mitgetheilt, bezüglich deren wir auf die Abhandlung selbst verweisen müssen.

Pflanzenchemie. Pflanzenathmen.

Nach Garreau (4) athmen die wachsenden Blätter während trüber Tage und im Schatten Sauerstoffgas ein, welches sie nur theilweise zu Kohlensäure umwandeln, um so vollständiger, je schwächeres Licht auf sie einwirke (5); Temperaturerniedrigung verringere oder hemme das Ausathmen von Kohlensäure. — Robin (6) betrachtet sonderbarer Weise das Einathmen von feuchtem Sauerstoff geradezu als das Wesentliche, die Zerlegung von Kohlensäure und Ausathmen von Sauerstoff als etwas unwesentliches und secundäres.

A. Knop und W. Knop (7) haben, zur Erkenntnifs der Abhängigkeit der Pflanzen von der Atmosphäre, die in den Höhlungen von Pflanzen enthaltenen Gase untersucht. Die Ergebnisse, zu welchen sie bis jetzt gekommen, sind folgende. — Der Gehalt an *Sauerstoff* des in inneren Höhlungen der Pflanzen eingeschlossenen Gases steigt bei einigen Spalten *ohne Spaltöffnungen* (untergetauchten Wasserpflanzen) bis auf 92 pC.; es fand sich dieses Verhältnifs in solchem Gase, das die Stämme nach einer Verwundung im Sonnenlichte des Tages freiwillig entwickelten. Bei allen untersuchten Pflanzen *mit Spaltöffnungen*, Landpflanzen oder Pflanzen mit untergetauchter Basis, überschreitet das Maximum des Sauerstoffgehalts den der atmosphärischen Luft

(1) J. pharm. [3] XIX, 243; Pharm. Centr. 1851, 457. — (2) J. chim. méd. [3] VII, 180. — (3) Arch. Pharm. [2] LXVII, 1; Jahrb. pr. Pharm. XXIV, 376. — (4) Compt. rend. XXXII, 298; Instit. 1851, 106; Pharm. Centr. 1851, 297 und (nach Ann. des sc. nat. XV, 6) 762. — (5) Also ähnliches Verhalten, wie während der Nacht. — (6) Compt. rend. XXXIII, 37; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 624. — (7) Pharm. Centr. 1851, 609. 721.

Pflanzen-athmen.

nicht; der Sauerstoff nimmt in den Blättern, welche mit der Basis untergetaucht sind, von oben nach unten bis zu 16 pC. ab. In den untergetauchten oder im Schlamme kriechenden Rhizomen und Schöfslingen ist der Sauerstoffgehalt eben so niedrig oder noch niedriger, als in der Basis der zugehörigen Blätter; hier sinkt er, während das Blatt von der Blattspitze bis zur Mitte atmosphärische Luft führt, auf 16 bis 10 pC. Der Sauerstoffgehalt zeigt nach Verlauf der Nacht, nach Verlauf von länger andauerndem trübem und regnerischem Himmel oder von durchaus sonnenhellen Tagen nur so geringe Schwankungen, dafs eine etwaige Abhängigkeit derselben vom Lichte nur durch genauere eudiometrische Methoden nachgewiesen werden kann. Die Luft, welche Blätter umgiebt, wird sauerstoffärmer, wenn die Pflanze, vor directen Sonnenstrahlen geschützt, mit einem begrenzten Luftquantum in Berührung bleibt; ist das Wasser so kohlensäurehaltig, dafs es die dadurch abgesperrte Luft damit beladet, so können die Blätter diese Luft im Sonnenlichte sauerstoffreicher machen, und es ist aus diesem Grunde keine Verminderung der die Pflanze umgebenden Sauerstoffmenge nachweisbar, wiewohl sie stattfinden mag. — Die *Kohlensäure* dringt aus einer künstlich reichlich damit versehenen Atmosphäre in die Pflanzenzellen ein, und ist nach 24stündiger Berührung der Pflanze mit Kohlensäure in allen Theilen des Blattes nachweisbar; in gröfserer Menge oder schneller dringt sie durch den Theil der Blätter, der in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser steht, als in Wasser gelöste Kohlensäure ein, als aus der Luft, in welcher sie sich gasförmig befindet. In keiner Pflanze der freien Natur findet sich soviel Kohlensäure, dafs dieselbe nach dem Auffangen des Gases über dem Wasser, in welchem die Pflanze wuchs, ½ pC. betragen hätte. Es ergab sich keine Ausnahme von der bekannten Thatsache, dafs kohlensäurereiche feuchte Luft, worin Pflanzen vegetiren, im Sonnenlichte sauerstoffreicher wird. — Es müssen in gewissen Zellen von Blättern *Koh-*

Pflanzenathmen.

lenwasserstoffe entwickelt werden, denn untergetauchte Blätter von manchen Wasserpflanzen (*Sparganium ramosum*) verbreiten zuweilen den starken Geruch eines ätherischen Oels; die Menge derselben beträgt aber äufserst wenig. — Der *Stickstoff* macht im Gase der inneren Höhlungen der Pflanzen mit Spaltöffnungen den gröfsten Theil aus; bei Pflanzen ohne Spaltöffnungen kann er bedeutend weniger ausmachen als der Sauerstoff. Darüber, ob er direct, wie der Sauerstoff, aufgenommen wird, geben die Versuche keinen Aufschlufs. — Die Wurzelfasern haben eine besondere Thätigkeit, mittelst welcher sie Wasser aufsaugen und Gas aussondern. Im Schatten oder wo sie nicht vom directen Sonnenlichte getroffen werden, geben sie kein Gas, wenigstens nicht in Form von Gasbläschen; es geschieht dieses aber im Sonnenlichte, wobei manche die braune Farbe in eine grüne umändern und, statt niederzusteigen, sich aufwärts krümmen. Diese Thätigkeit ist vom Blatte unabhängig; sie geht auch vor sich, wenn der Stamm sammt den Blättern abgeschnitten ist und der ganze Stock unter Wasser liegt. — Das ganze Gas, welches sich im Innern von normalen Pflanzenräumen befindet, ist bei den Landpflanzen und nicht völlig untergetauchten Wasserpflanzen als atmosphärische Luft eingeathmetes Gas, das im Innern der Pflanze an seinem Sauerstoffgehalte einen Verlust erleidet; bei untergetauchten Wasserpflanzen ist dies anders. — Von sonstigen Wahrnehmungen heben wir noch folgende hervor. *Typha latifolia* wuchs vortrefflich in einem an Schwefeleisen ungemein reichen Boden, so dafs sich also die Wurzelfasern in durchaus reducirenden Mitteln befanden. Wurde in einem dichten Walde von *Sparganium ramosum* Eine Pflanze aus dem lockeren Schlammboden vorsichtig ausgezogen, so entwickelte sich reichlich (bis zu 1 Liter) Sumpfgas, welches nachweisbar Schwefelwasserstoff enthielt; auch hier wuchsen also die Wurzeln normal in reducirenden Medien.

Pflanzenathmen.

Luck (1) hat zur Entscheidung der Frage, ob Parasiten unter den Pflanzen nur durch die Säfte der Pflanze, auf welcher sie wachsen, oder durch Zerlegung der Kohlensäure der Luft ernährt werden, Versuche mit der Eichenmistel, *Viscum album*, angestellt. Es zeigte sich, dafs die Blätter dieser Pflanze allerdings im Sonnenlichte die Kohlensäure zersetzen und Sauerstoff abscheiden.

Mène (2) hat Versuche über die Assimilation des Stickstoffs bei dem Wachsen von Pflanzen angestellt. Bei dem Wachsen von Pflanzen, die in gestofsenes Glas gesäet und nur mit destillirtem Wasser begossen wurden, zeigte sich auch eine Zunahme des Stickstoffgehalts. Bei dem Wachsen von Pflanzen in solchem Boden, welchem etwas salpeters. Ammoniak zugesetzt war, und in einer Atmosphäre aus 25 Sauerstoff, 25 Kohlensäure und 50 Stickstoff, zeigte sich Assimilation von Stickstoff, indefs keine Verminderung des Stickstoffgehalts der umgebenden Atmosphäre, sondern Verschwinden des salpeters. Ammoniaks. Dasselbe hatte statt, als die umgebende Atmosphäre nur aus Wasserstoff bestand. Mène schliefst, dafs unter normalen Umständen der assimilirte Stickstoff aus dem Boden und aus dem Dünger stamme, und nicht direct der Atmosphäre entzogen werde.

Hinsichtlich der Aufnahme fixer Bestandtheile der Pflanzen vgl. bei Agriculturchemie.

Wurzeln.

Mittheilungen über *Radix Aconiti* machte L. F. Bley (3), über *Radix Rathaniae* Mettenheimer (4).

Wurzelknollen von Cyperus esculentus.

In den Wurzelknollen von *Cyperus esculentus* (Erdkastanien oder Erdmandeln) fand Muñoz y Luna (5) 28,06 pC. dem Süfsmandelöl ähnliches Oel, 29,00 Stärkmehl, 14,07 Rohrzucker, 0,87 Albumin, 14,01 Cellulose, 7,10 Wasser, 6,89 Gummi, Farbstoff, Salze und Verlust.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 85. — (2) Compt. rend. XXXII, 180. — (3) Arch. Pharm. [2] LXVII, 129. — (4) Jahrb. pr. Pharm. XXIII, 193; Pharm. Centr. 1852, 221. — (5) J. pharm. [3] XIX, 336; Ann. ch. phys. [3] XXXV, 194; im Ausz. Compt. rend. XXXII, 590; Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 370; J. pr. Chem. LIII, 320; Pharm. Centr. 1851, 695.

H. Bock (1) hat die Zusammensetzung der Wurzel von *Aspidium filix femina (A)* und von *Aspidium filix mas (B)*, sowie den Wedel der letztern Pflanze *(C)* untersucht, alle im ausgetrockneten Zustande. Die procentische Zusammensetzung fand er :

Wurzel von Aspidium filix femina u. Aspidium filix mas.

	A	B	C
Aetherisches Oel	0,02	0,04	Spur
Fettes Oel	1,2	6,0	—
Stearin	—	1,0	—
Harz	0,4	4,0	—
Wachs	—	—	0,5
Pflanzenleim	1,3	0,4	—
Gummi	2,0	3,3	—
Albumin	5,0	3,5	5,4
Schleim	—	—	5,7
Stärkmehl	7,5	10,0	—
Zucker	—	11,0	—
Pektin	4,0	2,1	3,5
Chlorophyll	—	—	8,7
Gerbsäure und Gallussäure	11,9	10,0	11,0
Stärkmehlhaltige Faser	1,5	1,5	—
Asche	4,94	2,1	5,0
Faser und Verlust	60,24	45,06	60,2
	100,00	100,00	100,0

Die Asche enthielt :

	A	B	C
Kieselerde	0,2	0,01	0,2
Sand	0,9	—	—
Schwefels. Kalk	0,3	0,11	0,3
Phosphors. Eisenoxyd	0,08	Spur	0,1
Phosphors. Kalk	0,1	0,16	0,4
Phosphors. Magnesia	—	0,04	—
Kohlens. Kalk	1,2	0,94	1,3
Chlornatrium	0,1	0,04	0,3
Chlorkalium	0,4	0,22	0,6
Kohlens. Kali	1,3	0,55	1,5
Verlust	0,36	0,03	0,3
	4,94	2,10	5,0

Den körnigen Absatz, welcher sich aus dem ätherischen Extract der Wurzel von *Aspidium filix mas* allmälig absetzt und schon früher von Trommsdorff und Osann

(1) Arch. Pharm. [2] LXV, 257; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 497.

Wurzel von Aspidium filix mas.

beobachtet wurde, hält Bock für den festeren Theil des fetten Oels. Auch Luck (1) hat diesen Absatz (mit welchem er sich schon früher (2) beschäftigte) und mehrere andere Bestandtheile der Farrnkrautwurzel untersucht; seinen neueren Angaben entnehmen wir Folgendes.

Aus dem mit möglichst weingeistfreiem Aether bereiteten, bis zu Oeldicke concentrirten Extract der (namentlich im Herbst gesammelten) Wurzel von *Filix mas* setzt sich nach einigen Tagen ein grüngelbes Pulver oder eine gelbe Kruste ab, welche Substanz Lück als *Filixsäure* bezeichnet. Zur Reinigung soll diese mit einer Mischung von Alkohol und Aether abgewaschen und aus Aether umkrystallisirt werden; oder man soll nach dem Waschen mit Aetherweingeist und Auspressen die unreine Filixsäure in warmem Weingeist zertheilen und durch Zusatz von etwas Ammoniak lösen, filtriren, so dafs das Filtrat in verdünnte Salzsäure tropft, und den ausgewaschenen Niederschlag mit warmem 80 procentigem Weingeist behandeln, bis sich dieser nicht mehr färbt. Die Filixsäure, ein weifsgelbes bis hellgelbes krystallinisches Pulver, ist in Wasser, schwachem Weingeist und Essigsäure unlöslich, wenig löslich in starkem Weingeist, löslicher in Aether (namentlich bei Gegenwart von etwas fettem Oel), löslich in fetten Oelen, Terpentin- und Steinöl, und am leichtesten in Schwefelkohlenstoff; sie schmilzt bei 161° und erstarrt amorph, stärker erhitzt zersetzt sie sich; ihre Zusammensetzung ist nach Luck $C_{26}H_{15}O_9$. In ätherischer Lösung röthet sie Lackmus; sie löst sich leicht in Alkalien. Das Natronsalz (durch Lösen der Filixsäure in kohlens. Natron, Ausscheiden des überschüssigen kohlens. Natrons durch Behandeln mit Alkohol, Eindampfen des Filtrats) bildet eine amorphe gummiartige Masse, deren Lösung mit einfach-essigs. Bleioxyd einen gelblich-weifsen käsigen Niederschlag giebt,

(1) Jahrb. pr. Pharm. XXII, 129; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 657. 676; Chem. Gaz. 1851, 452. 467. — (2) Ann. Ch. Pharm. LIV, 119; Berzelius' Jahresber. XXVI, 727.

Wurzel von Aspidium filix mas.

welcher (wie auch die folgenden Substanzen im leeren Raume getrocknet) nach Luck PbO, $C_{26}H_{16}O_{10}$ ist. — Durch Einwirkung von Chlorgas auf feste Filixsäure werde salzs. Gas und eine terpentinartige Masse, *Chlorfilixsäure*, gebildet, welche nach dem Lösen in Weingeist bei freiwilligem Verdunsten der Lösung sich in gelbbraunen amorphen Tropfen von der Zusammensetzung $C_{26}H_{15}ClO_{10}$ ausscheide; die weingeistige Lösung derselben gebe mit einfach-essigs. Bleioxyd einen lehmfarbigen Niederschlag PbO, $C_{26}H_{15}ClO_{10}$, welchem durch starken Weingeist Säure entzogen werde. Durch Einwirkung von überschüssigem Chlor auf in Wasser vertheilte Filixsäure bilde sich *Trichlorfilixsäure* $C_{26}H_{13}Cl_{3}O_{10}$, ein in Wasser unlösliches, in heifsem Wasser schmelzendes, in Weingeist, Aether, fetten und flüchtigen Oelen lösliches gelbes Pulver, dessen weingeistige Lösung mit einfach-essigs. Bleioxyd einen lehmfarbenen Niederschlag PbO, $C_{26}H_{13}Cl_{3}O_{10}$ gebe. — Bei dem Erwärmen von Filixsäure mit verdünntem wässerigem Ammoniak oder Kali bei Luftabschlufs trete braungelbe Färbung ein; neben Buttersäure bilde sich *Filimelisinsäure*, die durch eine verdünnte Säure ausgefällt und durch Lösen in ätherhaltigem Alkohol und Verdunstenlassen der Lösung gereinigt ein ocherfarbiges Pulver $C_{24}H_{13}O_{5}$ darstelle, dessen Natronverbindung mit einfach-essigs. Bleioxyd ein Bleisalz PbO, $C_{24}H_{14}O_{9}$ gebe. Bei Einwirkung von verdünnter Kalilauge auf Filixsäure an der Luft bilde sich hingegen *Filipelosinsäure*, im isolirten Zustande ein hell-lehmfarbiges, in Wasser unlösliches Pulver $C_{24}H_{13}O_{9}$, deren Bleioxydverbindung die Zusammensetzung PbO, $C_{24}H_{14}O_{10}$ habe. Bei Einwirkung von Chlorgas auf trockene Filipelosinsäure bilde sich *Chlorfilipelosinsäure* $C_{24}H_{12}ClO_{9}$, eine hellbraune amorphe Substanz; bei Einwirkung von Chlor auf in Wasser suspendirte Filipelosinsäure bilde sich *Dichlorfilipelosinsäure* $C_{24}H_{12}Cl_{2}O_{10}$, ein lehmfarbiges Pulver, deren Bleiverbindung die Zusammensetzung 2 PbO, $C_{24}H_{11}Cl_{2}O_{9}$ habe. — Filixsäure löse sich in Schwefelsäurehydrat ohne Zersetzung und werde

Wurzel von Aspidium filix mas.

daraus durch Wasser gefällt; bei längerem Stehen oder Erwärmen der Lösung trete Zersetzung ein. Werde Filixsäure durch Zusammenreiben mit rauchender Schwefelsäure gelöst und die Lösung nach einigen Stunden in eine verdünnte Lösung von schwefels. Natron getröpfelt, so schlage sich *Filimelisinschwefelsäure* $C_{24}H_{13}O_8, SO_3$ nieder, im reinen Zustande ein goldgelbes, in Wasser etwas, in Weingeist und Aether leichter lösliches Pulver; ihr amorphes mennigrothes Barytsalz $BaO, C_{24}H_{13}O_8, SO_3$ sei in Wasser löslich; zugleich mit dieser Säure bilde sich Buttersäure.

Werde das frisch bereitete ätherische Extract der Wurzel von *Filix Mas* mit etwas Aether und Alkohol verdünnt, das doppelte Volum warmes Wasser und etwas Ammoniak zugesetzt und geschüttelt, so entstehen nach einiger Zeit zwei Schichten, eine untere braune, welche Filixsäure oder Filimelisinsäure enthalte, und eine obere dunkelgrüne ölige. Diese obere Schicht gebe ein klares grünes, im durchscheinenden Kerzenlichte columbinrothes Oel, welches auch bei strenger Kälte flüssig bleibe. Luck nennt die durch Verseifen daraus erhaltene nichtflüchtige Säure *Filixolinsäure*, welche im reinen Zustand $C_{42}H_{41}O_5$ sei (ihr Barytsalz sei $BaO, C_{42}H_{40}O_4$); eine nach der Verseifung erhaltene flüchtige Säure nennt er *Filosmylsäure*, und legt dem Barytsalz derselben die Zusammensetzung $BaO, C_3H_2O_3$ bei.

Werde Farrnkrautwurzel mit Weingeist ausgekocht, so gebe das Decoct auf Zusatz von Wasser, etwas Salzsäure und schwefels. Natron einen Niederschlag, welcher zwei den Gerbsäuren analoge Säuren, Tannaspidsäure und Pteritannsäure, enthalte. Die *Tannaspidsäure* sei in Aether und in Wasser unlöslich, in Weingeist löslich; rein sei sie eine amorphe schwarzbraune Substanz von der Zusammensetzung $C_{26}H_{14}O_{11}$; ihre Bleioxydverbindung sei PbO, $C_{26}H_{13}O_{10}$. Bei Einwirkung von trockenem Chlorgas auf die trockene Säure bilde sich *Dichlortannaspidsäure* $C_{26}H_{11}Cl_2O_{11}$; bei Einwirkung von Chlor auf die in Wasser vertheilte

Säure *Trichlortannaspidsäure* $C_{26}H_{10}Cl_3O_{13}$, bei Einwirkung von Salzsäure und chlors. Kali *Trichloroxytannaspidsäure* $C_{26}H_{10}Cl_3O_{14}$, bei Einwirkung von feuchtem Chlor auf lufttrockene Säure *Tetrachloroxytannaspidsäure* $C_{26}H_9Cl_4O_{13} + 3\ HO$. Bei dem Kochen einer weingeistigen Lösung von Tannaspidsäure mit etwas Salzsäure färbe sie sich purpurroth; Wasser schlage daraus ein purpurfarbenes Pulver, *Aethyltannaspidsäure* $C_4H_5O, 2\ C_{26}H_{13}O_{10}$, nieder. — Werde der oben erwähnte Niederschlag aus dem weingeistigen Decoct der Farrnkrautwurzel mit Aether ausgezogen, der bei Verdampfen des ätherischen Auszugs bleibende Rückstand mit Steinöl behandelt, so erhalte man eine Lösung, aus welcher nach monatelangem Stehen sich *Pteritannsäure* als hellbraunes Pulver absondere. Diese sei $C_{24}H_{15}O_8$, ihr neutrales Bleioxydsalz $PbO, C_{24}H_{14}O_7$. Trockenes Chlor verwandele diese Säure in *Trichlorpteritannsäure* $C_{24}H_{12}Cl_3O_8$; bei Einwirkung von Chlor auf in Wasser vertheilte Säure bilde sich *Dichlorpteritannsäure* $C_{24}H_{13}Cl_2O_8 + HO$. Die *Aethylpteritannsäure*, der Aethyltannaspidsäure entsprechend dargestellt, sei ein purpurviolettes Pulver $C_4H_5O, HO, 2\ C_{24}H_{14}O_7$.

Wurzel von Aspidium filix mas.

Rinden.

O v e r b e c k (1) hat Untersuchungen angestellt über *Cortex Soyamidae (Swieteniae febrifugae)*; er fand darin keine organische Base, aber einen eigenthümlichen amorphen Bitterstoff und Gerbsäure. B a t k a (2) hat Mittheilungen gemacht über *China rubra* und *Savanilla*. Hinsichtlich *China regia* und *China nova* vgl. S. 411 u. 413, hinsichtlich der Asche von Chinarinden die Zusammenstellung der Analysen von Pflanzenaschen bei Agriculturchemie.

Kapern.

R o c h l e d e r und H l a s i w e t z (3) haben die Blüthenknospen von *Capparis spinosa* untersucht, wie sie mit Essig

(1) Arch. Pharm. [2] LXVIII, 271; Pharm. Centr. 1852, 95. — (2) Arch. Pharm. [2] LXVI, 374; Pharm. Centr. 1851, 29. — (3) Wien. Acad. Ber. VII, 817 (December 1851); Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 197; J. pr. Chem. LVI, 96; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 369; Chem. Gaz. 1852, 254.

Kapern. und Salz eingemacht im Handel vorkommen. Zur Entfernung dieser letzteren Substanzen wurden die Kapern mit kaltem Wasser ausgezogen. (Dieses Waschwasser gab ein Destillat von durchdringendem und knoblauchartigem Geruch, worin einige Flocken einer festen Substanz schwammen, aber kein flüchtiges Oel wahrzunehmen war.) Aus dem sodann mit siedendem Wasser bereiteten, möglichst concentrirten Decoct schieden sich nach dem Erkalten allmälig voluminöse, fast weiſse Flocken aus, welche sich nach der Reinigung durch Lösen in Alkohol und in Wasser als identisch mit der *Rutinsäure* erwiesen, die in *Ruta graveolens* vorkommt und von Bornträger (1) genauer untersucht wurde. Die Flüssigkeit, aus welcher sich die Rutinsäure abgeschieden hatte, war durch eine kleine Menge eines harzartigen Körpers braun gefärbt; beim Abdampfen in gelinder Wärme schied sich noch mehr Rutinsäure aus, und die davon getrennte syrupdicke Flüssigkeit gab mit Alkohol versetzt eine gallertartige Ausscheidung einer Pektinsubstanz, welche in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich war und aus ihrer wässerigen Lösung durch einfach-essigs. Bleioxyd in voluminösen gallertartigen Flocken gefällt wurde. — Auf den Kelchblättern der Kapern findet sich Rutinsäure in weiſsen, wachsartig aussehenden Punkten.

Früchte von Laurus nobilis. Grosourdi (2) hat eine Analyse der Früchte des Lorbeerbaums ausgeführt. In frischen Lorbeeren macht nach ihm das Pericarpium fast ein Drittheil des ganzen Gewichtes aus; die vom Episperm befreiten Kerne machen mehr als die Hälfte vom ganzen Samen aus; das Episperm beträgt an Gewicht etwas mehr als ein Elftel des ganzen frischen Samens. Im frischen Zustand habe das Pericarpium die Zusammensetzung *A*, die Kerne (Kotyledonen) die Zusammensetzung *B*, die ganze Frucht die Zusammensetzung *C*.

(1) Ann. Ch. Pharm. LIII, 385; Berzelius' Jahresber. XXV, 504. — (2) J. chim. méd. [3] VII, 257. 321. 385; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 697.

Früchte von Laurus nobilis.

	A	B	C
Wasser	47,417	39,539	42,216
Stärkmehl	—	37,827	21,929
Lignin	32,850	7,783	20,526
Kernöl	—	5,975	3,377
Pericarpöl	4,724	—	1,560
Stearolaurin	0,210	—	0,068
Stearolauretin	—	0,180	0,008
Pektin oder Pektinsäure	2,772	—	0,888
Harz	2,054	—	0,663
Phaïosin oder Phaïosinsäure . . .	3,318	5,685	5,341
Laurin	—	1,428	0,853
Unkrystallisirbarer Zucker	4,301	1,009	2,080
Lauretin	—	0,120	0,009
Laurelsäure	0,650	0,360	0,403
Eiweifssubstanz	0,200	0,110	0,820
Farbstoff	1,619	—	0,488
Flüchtiges Oel	0,005	Spur	Spur
	100,000	100,000	100,000

100 Theile der getrockneten Früchte ergaben 0,86 Kieselsäure, 0,12 kohlens. Kalk, 0,02 Eisen- und Manganoxyd, 0,53 kohlens. Kali, 0,07 schwefels. Kali, 0,15 Chlornatrium, im Ganzen 1,75 pC. Asche.

Die *Laurelsäure* werde erhalten durch Behandeln des Pericarpiums mit Wasser, Ausfällen des Pektins durch Alkohol, Abdampfen der alkoholischen Flüssigkeit, Lösen des Rückstandes in Wasser, Fällen der wässerigen Lösung mit salpeters. Bleioxyd, und Zersetzen des braunen Niederschlags von laurels. Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff. — *Stearolaurin* ist das aus dem warm ausgeprefsten Pericarpiumöl bei 10° allmälig sich abscheidende feste Fett. — *Phaïosin* oder *Phaïosinsäure* nennt Grosourdi eine braune Substanz, die aus dem successive mit Wasser, Alkohol und Aether erschöpften Pericarpium durch kohlens. Natron ausgezogen werde. — *Laurin* sei ein Bitterstoff, welcher dem Kernöl (nach Entfernung des Stärkmehls durch Kochen der geschälten Kerne mit sehr verdünnter Schwefelsäure mittelst Auspressen in der Wärme erhalten) beigemischt sei und diesem durch siedenden 85grädigen Weingeist entzogen werde, auch aus den ausgeprefsten Kernen durch solchen

Weingeist gezogen werde, und krystallisirbar sei. — *Stearolauretin* ist das bei 4 bis 10° aus dem Kernöl sich abscheidende feste Fett.

Früchte vom Cedron.

In dem heifsesten Theile von Neu-Granada findet sich ein dort als *Cedron* bezeichneter Baum (*Simaba cedron*, Planchon), dessen Früchte der Ignatiusbohne gleichen, bitter schmecken und dort als Arzneimittel angewendet werden. Lewy (1) fand, dafs Aether daraus eine neutrale krystallisirbare fette Substanz auszieht, welche in kaltem Alkohol fast unlöslich ist. Die mit Aether erschöpfte Frucht giebt an Alkohol eine krystallisirbare Substanz ab, welche Lewy *Cedrin* nennt und als den wirksamen Bestandtheil betrachtet. Das Cedrin löst sich wenig in kaltem Wasser, leichter in siedendem und in Alkohol, und krystallisirt aus den Lösungen in seideartigen Nadeln. Es reagirt neutral; es schmeckt intensiv und anhaltend bitter. Lewy läfst es unentschieden, ob das Cedrin basische Eigenschaften besitze.

Wassermelone.

Lenoble (2) fand in der Wassermelone (von *Cucurbita citrullus* L.) 67 pC. Wasser, 3 Zucker, 30 Rückstand.

Mohnköpfe.

Buchner d. ä. (3) hat Versuche angestellt zur Beantwortung der Frage, ob die unreifen oder die reifen Samenkapseln von *Papaver somniferum* zum Arzneigebrauche den Vorzug verdienen. Er entscheidet sich dahin, dafs die reifen Mohnköpfe mehr wirksame Bestandtheile enthalten, wenn auch die unreifen Mohnköpfe mehr Extract geben.

Leinsamen.

Meurein (4) hat den Samen von *Linum usitatissimum* untersucht. Die Zusammensetzung des italiänischen Leinsamens giebt er an :

(1) Compt. rend. XXXII, 510; J. pharm. [3] XIX, 385; J. pr. Chem. LIII, 384; Repert. Pharm. [3] IX, 350. Ueber den Cedronbaum vgl. Pharm. J. Trans. X, 344. 472; Pharm. Centr. 1851, 271; Repert. Pharm. [3] IX, 352. — (2) J. pharm. [3] XX, 356. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 255; Repert. Pharm. [3] VIII, 289; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 828; J. pharm. [3] XXI, 79. — (4) J. pharm. [3] XX, 96; im Ausz. Repert. Pharm. [3] IX, 178.

Leinsamen.

Epispermium	21	Schleim und lösliche Salze	14
		Weichharz und fettes Oel	1
		Wasser	2
		In Wasser und Aether Unlösliches	4
Endospermium	23	Weichharz und fettes Oel	6
		Wasser	2
		In Wasser Lösliches	3
		In Wasser und Aether Unlösliches	12
Kerne	56	Fettes Oel	30
		Wasser	5
		In Wasser Lösliches	3
		In Wasser und Aether Unlösliches	18
			100

Quinoasamen.

Völcker (1) untersuchte den Quinoasamen (von *Chenopodium Quinoa*). Derselbe enthielt, bei 100° getrocknet, 46,10 pC. Stärkmehl, 6,10 Zucker und Extractivstoff, 4,60 Gummi, 5,74 Oel, 8,91 Caseïn mit etwas löslichem Albumin, 13,95 unlösliches Albumin und andere Proteïnverbindungen, 9,53 Pflanzenfaser und 5,05 Asche. Die Asche bestand (nach Abzug von Kohle und Sand) aus 36,76 pC. Kali, 1,31 Chlornatrium, 2,45 Kalk, 13,61 Magnesia, 1,78 Eisenoxyd, 38,99 Phosphorsäure, 3,36 Schwefelsäure und 2,19 Kieselsäure.

Mutterkorn.

Winckler (2) giebt an, in dem *Secale cornutum* eine dem Coniin ähnliche oder damit identische Base gefunden zu haben, ferner wenig Chinovasäure, ameisens. Salze und Chlorkalium.

Samen von Agrostemma Githago.

Bussy (3) giebt an, dafs das von Scharling (4) beschriebene Githagin nichts anderes sei als Saponin, dessen Vorhandensein in den Samen von *Agrostemma Githago* und in vielen anderen Pflanzen, sowie dessen giftige Wirkung von Malapert (5) schon 1837 und 1843 nachgewiesen worden sei.

Sphaeria deusta.

A. Knop und W. Knop (6) haben einige Versuche über die Zusammensetzung der *Sphaeria deusta* angestellt. Die Pflanze ergab (lufttrocken?) 6,5 pC. einer alkalisch reagirenden, kieselsäurereichen und Eisenoxyd enthaltenden

(1) Chem. Gaz. 1851, 129; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 682. — (2) Pharm. Centr. 1851, 708. — (3) J. pharm. [3] XIX, 348. — (4) Jahresber. f. 1850, 549. — (5) J. pharm. [2] X; Bullet. de la soc. de médec. de Poitiers, Nr. 6, 7, 12 u. 18. — (6) Pharm. Centr. 1851, 648.

Sphaeria densa.

Asche. Mäfsig verdünnte Salzsäure entzieht dem Pilz etwa die Hälfte der feuerbeständigen Bestandtheile. Der Rückstand ist braunschwarz bis schwarz, widersteht selbst concentrirten Mineralsäuren (nur durch concentrirte Salpetersäure wird er zerstört), färbt beim Kochen mit Kalilauge diese nur schwach und langsam braun, und ergab (bei 120° getrocknet und auf aschenfreie Substanz berechnet) 61,6 pC. Kohlenstoff, 4,0 Wasserstoff, 1,2 Stickstoff und 33,2 Sauerstoff. Bei der trocknen Destillation giebt der Pilz ein saures, übelriechendes Destillat.

Fliegenschwamm.

Apoiger (1) hat Versuche zur Darstellung der giftigen Substanz des Fliegenschwamms angestellt. Der aus dem Saft durch essigs. Bleioxyd erhaltene Niederschlag enthalte eine in Aether leicht, in Wasser schwerer lösliche krystallisirbare Säure von stark giftiger Wirkung. In dem Saft sei aufserdem eine nicht giftige flüchtige Pflanzenbase und ein flüchtiges, nach Champignons riechendes Oel enthalten.

Lobelia inflata.

Procter (2) hat über einige Bestandtheile der *Lobelia inflata* Folgendes gefunden. Die Samen enthalten etwa 30 pC. eines fetten Oels von 0,940 spec. Gew., welches mit grofser Begierde Sauerstoff absorbire und dabei zu einem gummiartigen Körper eintrockne. Die Samen enthalten ferner ein braunes Harz, auch Gummi. Aus dem Decoct der Blätter werde durch schwefels. Kupferoxyd *Lobeliasäure* gefällt; diese sei aus dem Niederschlag durch Schwefelwasserstoff abscheidbar, krystallisirbar, gebe im reinen Zustand mit schwefels. Kupferoxyd einen hellgrünen, mit schwefels. Eisenoxyd einen olivenbraunen, mit essigs. Bleioxyd und Barytwasser einen gelben Niederschlag. — Der wirksame Bestandtheil der Pflanze, *Lobelin* (3), werde im freien Zustand und im Decoct der Samen schon durch

(1) Repert. Pharm. [3] VII, 289; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 607; Arch. Pharm. [2] LXIX, 55. — (2) Pharm. J. Trans. X, 456; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 397. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 437.

Lobelia inflata.

Erhitzen auf 100° zerstört, nicht aber bei Zusatz von etwas Säure. Zur Darstellung soll man die gestofsenen Samen mit Alkohol von 28° B. und etwas Essigsäure maceriren, die zu Extractdicke eingedampfte Flüssigkeit mit Magnesia versetzen, mit Wasser ausziehen, die wässerige Lösung mit Aether schütteln, die bei freiwilligem Verdunsten der ätherischen Lösung bleibende ölige Flüssigkeit mit Schwefelsäure neutralisiren, die Lösung mit Thierkohle kochen, mit Magnesia versetzen und aus dem Filtrat das Lobelin mit Aether ausziehen. Das Lobelin sei hellgelb, rieche etwas aromatisch, sei löslich in Wasser und leichter noch in Alkohol und in Aether, wirke stark narcotisch, werde durch Gerbsäure, aber nicht durch Gallussäure, weifs gefällt, und gebe mit Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Oxalsäure krystallisirbare Salze.

Digitalis purpurea.

Homolle (1) hatte früher zur Reindarstellung des wirksamen Princips der *Digitalis purpurea*, des *Digitalins*, ein Verfahren angegeben, welches darauf beruhte, dafs das Digitalin mit Gerbsäure ausgefällt und aus dieser Verbindung mittelst Bleioxyd wieder abgeschieden werden kann. Homolle hat jetzt gemeinschaftlich mit Quevenne neue Untersuchungen über das Digitalin (2) angestellt. Sie geben an, das rohe Digitalin sei zu behandeln mit einer Mischung von Aether und wenig Alkohol, wo Digitalin (3) zurückbleibe und Digitalin und *Digitalose* gelöst werden; aus dem Verdampfungsrückstand dieser Lösung ziehe 60grädiger Weingeist nur das Digitalin aus. Ein charakteristisches Kennzeichen des letzteren sei, mit concentrirter Salzsäure eine smaragdgrüne Färbung und trübe Lösung zu geben. — Walz (4) fand bei der Untersuchung des durch Gerbsäure ausgefällten und mit Bleioxyd abgeschiedenen rohen Digi-

(1) J. pharm. [3] VII, 720; Berzelius' Jahresber. XXVI, 720. — (2) Mémoires sur la digitaline; Paris, 1851; im Ausz. Repert. Pharm. [3] IX, 1. — (3) H. u. Qu. unterscheiden Digitaline (Digitalin) und Digitalin. — (4) Im Ausz. aus Jahrb. pr. Pharm. XXI, 29 in Arch. Pharm. [2] LXV, 187 u. Repert. Pharm. [3] IX, 2.

Digitalis purpurea.

talins Folgendes. Aether entziehe ihm eine geringe Menge einer als *Digitalicrin* bezeichneten Substanz. Das mit Aether erschöpfte rohe Digitalin löse sich zum gröfsten Theil in Wasser; es enthalte aufser Digitalin noch einen andern Bitterstoff, *Digitasolin*. Das *Digitalin*, eine warzig-krystallinische weifse Masse, sei $C_{10}H_9O_4$; 100 kaltes Wasser lösen davon 0,12, 100 kochendes 0,45; die wässerige Lösung werde nur durch Gerbsäure gefällt; mit Aetzammoniak gebe das Digitalin eine farblose Lösung, aus welcher es theilweise durch Wasser gefällt werde; in Salzsäure von 1,21 spec. Gew. löse es sich ohne Färbung. *Digitasolin*, eine gelblich-weifse amorphe Substanz, sei $C_{19}H_{16}O_9$; 100 kaltes Wasser lösen davon 0,8, 100 siedendes Wasser 2,4; in Ammoniak löse es sich unter rosenrother, dann bräunlicher Färbung; auch seine wässerige Lösung werde nur durch Gerbsäure gefällt. *Digitalicrin*, ein gelbliches, bei 60° schmelzendes Pulver, sei $C_{11}H_{10}O_3$. Die flüchtige Säure des Krauts der *Digitalis* sei Valeriansäure. — Nach Buchner d. ä. (1) löst sich das Digitalin in rauchender Salzsäure ohne Färbung; die Lösung werde beim Erhitzen schon unter dem Siedepunkt bräunlich-grün. Derselbe fand ferner (2), dafs die Samen von *Digitalis purpurea* mehr Digitalin enthalten, als die Blätter, die Samenkapseln und Kelche; das digitalinhaltige Oel, welches sich durch Aether ausziehen lasse, betrage etwa 40 pC. vom Gewicht der Samen, und gehöre zu den trocknenden Oelen; gerbs. Digitalin sei in heifsem Wasser löslich; das Digitalin verhindere die Gährung einer wässerigen Zuckerlösung.

Gratiola officinalis.

Walz (3) fand in dem Kraut von *Gratiola officinalis* eine flüchtige, der Valeriansäure ähnliche Säure, und drei den eben angeführten Bestandtheilen der *Digitalis* entsprechende Substanzen, Gratiolin, Gratiosolin und Gratiolacrin.

(1) Repert. Pharm. [3] IX, 6. — (2) Repert. Pharm. [3] IX, 38; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 891. — (3) Im Ausz. aus Jahrb. pr. Pharm. XXI, 1 in Arch. Pharm. [2] LXV, 192.

Gratiolin, ein weifses, bitter schmeckendes, krystallisirbares Pulver, sei $C_{21}H_{18}O_7$; *Gratiosolin*, ein in Wasser leicht löslicher Bitterstoff, sei $C_{18}H_{16}O_{10}$; *Gratiolacrin*, ein bei 68° schmelzender, rothbrauner harzartiger Körper, sei $C_{23}H_{20}O_5$.

Artbemisia Absinthium.

Luck (1) hat die Zusammensetzung des Wermuthbitters untersucht, mit dessen Darstellung sich früher Mein (2) und Righini (3) beschäftigt hatten. Er stellt es so dar, dafs er Wermuthkraut mit 80procentigem Weingeist auszieht, den zur Syrupconsistenz gebrachten Auszug wiederholt mit Aether schüttelt und den nach Abdestilliren des Aethers aus der ätherischen Lösung bleibenden Rückstand (ein zähes Gemenge eines schwarzbraunen sauren Harzes mit Wermuthbitter) mit Wasser, dem einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit zugesetzt sind, behandelt, wo das Wermuthbitter zum gröfsten Theile ungelöst zurückbleibt. Dieses wird dann mit verdünnter Salzsäure digerirt, ausgewaschen, in Weingeist gelöst, die Lösung mit einfach-essigs. Bleioxyd versetzt so lange Trübung erfolgt, und in das Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet; bei dem Verdunsten der vom Schwefelblei getrennten, mit wenig Wasser versetzten Lösung scheidet sich das Wermuthbitter in gelben harzigen Tropfen ab, die beim Uebergiefsen mit Wasser undurchsichtig werden und nach einigen Tagen oder Wochen zu gelben undeutlich krystallinischen Massen erstarren. Es schmeckt sehr bitter, löst sich wenig in Wasser (das Ungelöste schmilzt in siedendem), leicht in Weingeist, schwieriger in Aether; auch in concentrirter Essigsäure ist es löslich. Es reagirt sauer, und löst sich etwas in wässerigem Ammoniak, leichter in Aetzkali mit goldgelber Farbe. In kalter Schwefelsäure löst es sich mit röthlichgelber Farbe; die Lösung wird an der Luft, wie es scheint unter Sauer-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 87; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 858. — (2) Ann. Ch. Pharm. VIII, 61; Berzelius' Jahresber. XIV, 319. — (3) J. chim. méd. (1848) IX, 383; Berzelius' Jahresber. XXIV, 523.

Arthemisia Absinthium. stoffabsorption, indigblau, und giebt dann mit Wasser einen graugrünen, nicht mehr bitter schmeckenden Niederschlag. Die Zusammensetzung des im leeren Raume über Schwefelsäure getrockneten Wermuthbitters fand Luck ausdrückbar durch die Formel $C_{16}H_{11}O_5$. Seine Lösung giebt mit einfach-essigs. Bleioxyd keine Fällung, mit basisch-essigs. Bleioxyd nur schwache Trübung; eine mit wenig Kali versetzte alkoholische Lösung gab mit einfach-essigs. Bleioxyd einen gelben Niederschlag, welcher sich bald zu Bleioxyd und Wermuthbitter, das sich in Weingeist löste, zersetzte. Als eine weingeistige Lösung mit basisch-essigs. Bleioxyd und etwas Ammoniak im leeren Raume verdunstet und der Rückstand mit Wasser, nach dem Trocknen mit Aether und dann mit Weingeist ausgezogen wurde, blieb eine Verbindung, deren Bleioxydgehalt der Formel 3 PbO, 2 $C_{16}H_{10}O_4$ entsprach.

Aristolochia clematitis. Frickhinger (1) hat eine Untersuchung der *Aristolochia clematitis* angestellt. Unter den Bestandtheilen der Pflanze hebt er ein indifferentes flüchtiges Oel, einen krystallisirbaren gelben Farbstoff von saurem Character, ein indifferentes Weichharz und einen bitteren Extractivstoff als die hauptsächlichsten hervor.

Spartium scoparium. Stenhouse (2) hat eine Untersuchung über *Spartium scoparium* L. (*Cytisus scoparius* Linck) veröffentlicht. Das abgedampfte Decoct dieser Pflanze wird nach dem Erkalten zu einer grünlich-braunen Gallerte, welche hauptsächlich aus einem krystallinischen gelben Farbstoff (*Scoparin*) nebst Chlorophyll und einer flüchtigen Base (*Spartein*) besteht. Das Chlorophyll wird abgeschieden durch wiederholtes Lösen der Masse in (zuerst mit wenig Salzsäure versetztem) Wasser und Abdampfen der heifs filtrirten Lösung zur Trockne im Wasserbad, wo es ungelöst bleibt,

(1) Repert. Pharm. [3] VII, 1; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 351. — (2) Phil. Trans. f. 1851, Part II, 422; Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 15; im Ausz. Chem. Soc. Qu. J. IV, 216; Pharm. Centr. 1851, 437.

Spartium scoparium.

oder durch lang fortgesetztes Kochen der Lösung, wo es sich ausscheidet, oder so, dafs man den beim Erkalten der Lösung zuerst sich ausscheidenden, an Chlorophyll reicheren Theil entfernt. Das nach einer dieser Methoden rein erhaltene gallertartige *Scoparin* wird bei gelinder Wärme oder im leeren Raume getrocknet zu einer blafsgelben amorphen Masse, die wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in kaltem Weingeist, leicht löslich in kochendem Wasser und Weingeist ist, auch in ätzenden und kohlens. Alkalien sich leicht mit gelbgrüner Färbung löst. Aus der alkalischen Lösung wird es durch Salzsäure oder Essigsäure mit weifser Farbe gefällt; bei dem freiwilligen Verdunsten der ammoniakalischen Lösung entweicht fast alles Ammoniak und es bleibt eine grüne gelatinöse Masse. Aus der wässerigen Lösung scheidet sich das Scoparin nur schwierig, bei dem freiwilligen Verdunsten einer weingeistigen Lösung leichter in kleinen sternförmigen Krystallen ab. Bei dem Kochen der Krystalle mit einer zur Lösung unzureichenden Menge starken Weingeistes wird das Ungelöstbleibende schwerlöslich in Wasser und in Weingeist; durch Lösen desselben in Ammoniak und Ausfällen mit Essigsäure erhält es seine frühere Löslichkeit wieder. Das Scoparin ist geschmack- und geruchlos und reagirt neutral. Bei dem Kochen der alkalischen und der sauren Lösungen wird es unter Bildung einer grünlich-braunen harzigen Substanz zersetzt. Es läfst sich nicht sublimiren. Durch Salpetersäure wird es zu Pikrinsäure. Das im Vacuum getrocknete Scoparin verliert bei 100° Nichts an Gewicht; seine Zusammensetzung läfst sich ausdrücken durch $C_{21}H_{11}O_{10}$. Eine Controle der Formel durch Darstellung einer Verbindung war nicht möglich. Die Lösungen des Scoparins werden weder durch salpeters. Silberoxyd noch durch Quecksilberchlorid gefällt; einfach-essigs. und basisch-essigs. Bleioxyd geben Niederschläge, deren Zusammensetzung nicht constant ist. Das Scoparin scheint das diuretische Princip im *Spartium scoparium* zu sein.

Spartium scoparium.

Die concentrirte saure Mutterlauge vom rohen Scoparin wurde mit überschüssigem kohlens. Natron destillirt und das mit Kochsalz gesättigte Destillat wiederholt rectificirt. Es ging zuerst Ammoniak über, dann in geringer Menge ein farbloses schweres Oel, *Sparteïn*. Das von Ammoniak durch Waschen mit kaltem Wasser gereinigte Sparteïn ist ein dickflüssiges Oel, frisch destillirt farblos; in Berührung mit Wasser wird es bald opalisirend, an der Luft färbt es sich in einigen Tagen braun. Es riecht schwach, dem Anilin etwas ähnlich, und schmeckt sehr bitter; es scheint ein ziemlich starkes narkotisches Gift zu sein. Es reagirt stark alkalisch und neutralisirt die Säuren vollkommen. Es siedet bei 288°. Die Zusammensetzung des über Chlorcalcium oder im leeren Raume über Schwefelsäure getrockneten Sparteïns ist $C_{15}H_{13}N$. Seine Verbindungen mit Salzsäure und mit Salpetersäure sind sehr löslich und konnten nicht krystallisirt erhalten werden. Bei langem Kochen mit Salzsäure oder rauchender Salpetersäure wird das Sparteïn zersetzt; wird aus der salpeters. Flüssigkeit die überschüssige Säure durch Verdampfen ausgetrieben, so bringt Wasser in dem Rückstand einen leichten flockigen Niederschlag hervor, und das Filtrat giebt mit Bleichkalklösung Chlorpikrin und bei dem Destilliren mit Kali eine anscheinend neue flüchtige Base. — Heifse weingeistige Lösungen von Pikrinsäure und von Sparteïn geben einen im Ueberschufs des letzteren löslichen krystallinischen Niederschlag von pikrinsaurem Sparteïn, welches bei dem Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist lange, dem pikrins. Kali sehr ähnliche Nadeln bildet, die in kaltem Weingeist und Wasser nur wenig löslich sind; die Zusammensetzung dieses Salzes ist $C_{15}H_{13}N, HO, C_{12}H_2N_3O_{13}$. — Das Sparteïnplatinchlorid ist ein gelber, in kaltem Wasser und Weingeist fast unlöslicher Niederschlag, welcher bei dem Kochen mit Wasser oder Weingeist zersetzt wird; aus heifser Salzsäure jedoch läfst sich dieses Salz umkrystallisiren, und bildet dann, nach W. H. Miller's Bestimmung, rhombische Formen ∞P.

Spartium scoparium.

$\infty \breve{P} \infty \,.\, \infty \bar{P} \infty \,.\, \bar{P} \infty \,.\, \breve{P} \infty$ ($\infty P : \infty P = 82°16'$, $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty$ in dem basischen Hauptschnitt $= 105°24'$, $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty$ daselbst $= 97°48'$); das im leeren Raum getrocknete Salz ist $C_{15}H_{13}N, HCl + PtCl_2 + 2\,HO$ (die 2 Aeq. Wasser entweichen bei 130°). — Quecksilberchlorid giebt mit einer salzs. Lösung von Sparteïn einen weifsen krystallinischen Niederschlag, der bei dem Umkrystallisiren aus heifser Salzsäure rhombische Krystalle bildet, mit den Flächen $\infty \breve{P} \infty \,.\, \infty \bar{P} \infty \,.\, \infty \bar{P} 2 \,.\, \infty \breve{P} 2 \,.\, P \,.\, \breve{P} \infty$ ($P : P$ in den Endkanten $= 131°32'$ und $126°6'$, in der Basis $= 75°24'$; $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty$ im basischen Hauptschnitt $= 54°50'$; $\infty \breve{P} 2 : \infty \breve{P} \infty = 151°5'$; $\infty \bar{P} 2 : \infty \breve{P} \infty = 114°21'$; vollkommene Spaltbarkeit parallel $\infty \breve{P} \infty$); das im Vacuum oder bei 100° getrocknete Salz ist $C_{15}H_{13}N$, $HCl + HgCl$. — Das Golddoppelsalz ist ein gelber krystallinischer Niederschlag. Mit Kupferchlorid giebt Sparteïn einen grünen sparteïnhaltigen Niederschlag, wahrscheinlich ein Doppelsalz; ähnliche Verbindungen bilden sich mit einfach- und mit basisch-essigs. Bleioxyd.

An einem schattigen Orte gewachsenes *Spartium scoparium* ergab viel weniger Scoparin und Sparteïn, als an einem sonnigen Orte gewachsenes.

Zusammensetzung der Rubiaceen.

Rochleder (1) schliefst aus den von ihm und unter seiner Leitung angestellten Untersuchungen vieler Pflanzen aus der Familie der Rubiaceen (*Cephaëlis Ipecacuanha, Coffea arabica, Chiococca racemosa, Cosmibuena* o. *China nova, China regia, Asperula odorata, Rubia tinctorum, Galium verum* und *aparine, Richardsonia scabra*) Folgendes. Alle diese Pflanzen enthalten eine der Gerbsäure ähnliche Säure mit 14 Aeq. Kohlenstoff, 8 Aeq. Wasserstoff und einer wechselnden Menge Sauerstoff. Eine zweite Reihe von Säuren, gleichfalls mit der allgemeinen Formel $C_{14}H_8O_n$, aber ohne Aehnlichkeit mit der Gerbsäure, ist auch darin enthalten. Beide Reihen von Säuren zeigen die Eigenthümlichkeit, dafs aus ihnen vorzugsweise leicht 2 C und 2 H austreten. Eine

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 125; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 950.

Zusammensetzung der Rubiaceen.

dritte Reihe von Bestandtheilen (Citronsäure, Chinovasäure, rother Farbstoff der China nova) hat gemeinsam den Gehalt an 12 Aeq. Kohlenstoff, eine vierte Reihe (Chinin, Cinchonin, Alizarin) einen gemeinsamen Gehalt an 20 Aeq. Kohlenstoff. Rochleder glaubt, wie in einer Mineralfamilie ein Bestandtheil durch einen andern ersetzt werde, scheine auch in einer Pflanzenfamilie Vertretung einer Säure durch eine ähnliche statt zu finden.

Grüner Farbstoff der Pflanzen.

Die aus den grünen Pflanzentheilen durch Alkohol oder Aether ausziehbare, als Chlorophyll bezeichnete Substanz ist nach Verdeil (1) ein Gemenge von farblosem krystallisirbarem Fett und einem Farbstoff, welcher dem rothen Farbstoff des Blutes sehr analog sei und gleichfalls Eisen enthalte. Eine siedende alkoholische Lösung von Chlorophyll werde auf Zusatz einer kleinen Menge Kalkmilch farblos; das Fett bleibe gelöst, während der Farbstoff durch den Kalk gefällt werde. Durch Zersetzung des Niederschlags mittelst Salzsäure und Aether erhalte man eine ätherische Lösung des Farbstoffs als obere gefärbte Schicht, welche bei dem Abdampfen den Farbstoff vollkommen rein hinterlasse.

Vorkommen von Amygdalin in Pflanzen.

Wicke (2) hat Untersuchungen über das Vorkommen des Amygdalins in verschiedenen Pflanzen angestellt; auf den Gehalt eines Pflanzentheils daran schlofs er daraus, ob das bei Destillation mit Wasser Uebergehende mit Eisensalzen die Blausäurereaction gab. Die Versuche wurden zu Göttingen im Mai angestellt. Die grünen Blätter, Rinde, Blüthen und Blüthenknospen von *Pyrus Malus* ergaben keine Blausäurereaction. Die Triebe nebst den noch unentfalteten Blättern, auch die Blattfiedern, die Blattstiele und besonders stark die Rinde, aber nicht die Blüthenknospen,

(1) Compt. rend. XXXIII, 689; Instit. 1851, 410; J. pr. Chem. LV, 187; Pharm. Centr. 1852, 138. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 79; im Ausz. J. pr. Chem. LIV, 134; Pharm. Centr. 1851, 751; Instit. 1851, 382; J. pharm. [3] XX, 311.

von *Sorbus aucuparia* ergaben die Reaction. Die Rinde und die frischen Triebe, weniger die Blättchen und Blattstiele und kaum die entfalteten Blüthen, von *Sorbus hybrida* ergaben die Reaction. Die Triebe, Blätter, Blüthen und Rinde von *Sorbus torminalis* ergaben Blausäure; auch die Rinde, Blätter, junge Triebe und junge Früchte von *Amelanchier vulgaris*; weniger die jungen Triebe, gar nicht die Rinde, Blumen und Blätter von *Cotoneaster vulgaris*. Bei *Crataegus Oxyacantha* und *Prunus domestica* gaben die ganz jungen Triebe, aber nicht die entwickelten Blätter, Blausäure. Die verschiedenen Theile von *Prunus Cerasus* und *Prunus Mahaleb* ergaben keine Blausäure; in *Prunus Padus* ist das Amygdalin durch die ganze Pflanze verbreitet. Wo dies der Fall ist, findet es sich stets in den jungen Trieben am reichlichsten.

Vorkommen von Amygdalin in Pflanzen.

Liebig (1) hat die Bestandtheile des Thierkörpers in eine Reihe geordnet, nach der Gröfse des Kohlenstoffgehaltes auf dieselbe Menge Stickstoff. Es enthält auf 1 Aeq. Stickstoff:

Nähere Bestandtheile des Thierkörpers.

Blutalbumin	8 Aeq.	Kohlenstoff
Fleischalbumin	8 „	„
Eieralbumin	8 „	„
Fleischfibrin	8 „	„
Caseïn	8 „	„
Chondrin	8 „	„
Blutfibrin	7¾ „	„
Horn u. Haare	7 „	„
Leimgewebe u. Membranen	6½ „	„
Inosinsäure	5 Aeq.	Kohlenstoff
Glycocoll	4 „	„
Kreatin u. Kreatinin	2⅔ „	„
Harnsäure	2½ „	„
Allantoïn	2 „	„
Harnstoff	1 „	„

Er macht darauf aufmerksam, dafs die Verbindungen von der Inosinsäure abwärts nicht mehr organische Form besitzen, und dafs in dem Thierkörper aus der höheren Verbindung wohl eine niedere (in der Reihe folgende) gebildet werden kann, aber nicht umgekehrt.

(1) Chem. Briefe, 3. Aufl., 1. Abdruck, 574 ff.

Nähere Bestandtheile des Thierkörpers.

Die mittleren Resultate der vorhandenen besten Analysen drückt Liebig durch folgende Formeln aus :

Blutalbumin	$S_2N_{27}C_{216}H_{169}O_{68}$	Chondrin	$N_9\,C_{72}H_{59}O_{32}$
Fleischalbumin	$S_2N_{27}C_{216}H_{169}O_{68}$	Leimgebilde	$N_{13}C_{82}H_{67}O_{32}$
Fleischfibrin	$S_2N_{27}C_{216}H_{169}O_{68}$	Choleïnsäure	$S_2\,N_1\,C_{52}H_{45}O_{14}$
Eieralbumin	$S_2N_{27}C_{216}H_{169}O_{68}$	Cholsäure	$N_1\,C_{52}H_{43}O_{12}$
Caseïn	$S_2N_{36}C_{288}H_{228}O_{90}$	Harnsäure	$N_4\,C_{10}H_4\,O_6$
Blutfibrin	$S_2N_{40}C_{298}H_{228}O_{92}$	Harnstoff	$N_2\,C_2\,H_4\,O_2$

Diese Formeln sollen nur kürzere Ausdrücke der analytischen Resultate abgeben, nicht aber eine Ansicht über die wahre Zahl elementarer Atome aussprechen, die in einem Atome dieser zusammengesetzten Substanzen enthalten sind. Doch macht Liebig auf folgende einfachen Beziehungen aufmerksam, welche sich aus diesen Formeln ableiten :

Caseïn + 10 At. Sauerstoff = 1 Chondrin + 1 Blutalbumin
Albumin + 10 „ Wasser = 2 Leimsubstanz + 1 Choleïnsäure
Blutfibrin + 8 „ Wasser = 1 Blutalbumin + 1 Leimsubstanz
Chondrin . . . . . . = 1 Cholsäure + 2 Harnsäure + 8 Wasser
Leimsubstanz + 10 „ Sauerstoff = 1 Cholsäure + 3 Harnsäure + 12 Wasser
Albumin + 10 At. Wasser + 56 At. Sauerstoff = 1 Choleïnsäure + 2 Cholsäure + 12 Harnst. + 36 Kohlens.

Er hebt hervor, dafs diese Beziehungen nur ausdrücken, in welchen Verhältnissen diese Uebergänge möglich sind, dafs sich aber keine Beweise dafür beibringen lassen, dafs die Spaltungen gerade in den angedeuteten Verhältnissen vor sich gehen.

Melsens (1) hat Untersuchungen über die eiweifsartigen Substanzen angestellt.

Fibrin.

Zur Darstellung von ganz reinem, blendend weifsem und durchscheinendem Fibrin giebt er folgende Vorschrift. Das Blut wird nach allen Richtungen hin geschlagen; das vom Serum und den Blutkügelchen getrennte Fibrin wird von allen stark gerötheten und zu Klumpen vereinigten Theilen befreit, dann zweckmäfsig zuerst mit farblosem

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXIII, 170; J. pr. Chem. LIV, 383; kurze Anzeige einzelner Resultate Compt. rend. XXXIII, 247; Instit. 1851, 244. 290. 341; J. pr. Chem. LIV, 62.

oder schwach gefärbtem Serum ausgewaschen, dann wiederholt mit Wasser ausgewaschen und stark ausgepreſst, wobei man Sorge tragen muſs, die dickeren Fasern zu zerreiſsen und die gefärbter bleibenden zu entfernen. So erhält man es gelblich weiſs. Wird es dann noch tagelang mit kohlensäurehaltigem Wasser ausgewaschen, welchem man zuerst einige Tropfen Essigsäure zusetzen kann, und fährt man dabei fort, die Fasern zu zertheilen und die gefärbter bleibenden zu beseitigen, so erhält man es weiſs und durchscheinend.

Fibrin.

Ueber die Abänderung einiger Eigenschaften des Albumins durch Gegenwart anderer Substanzen und durch mechanische Einflüsse hat Melsens Folgendes gefunden. Wird eine Lösung von Albumin (durch Mischen von Eiweiſs mit einem gleichen Volum Wasser und Filtriren erhalten) mit einem Salz gesättigt, so schlägt gewöhnliche (dreibasische) Phosphorsäure das Albumin aus dieser Flüssigkeit entweder sogleich oder allmälig bei Umrühren nieder; der körnige Niederschlag löst sich in einem Ueberschuſs von Phosphorsäure. Aus einer solchen mit einem Salz gesättigten Albuminlösung schlägt Essigsäure das Albumin körnig oder flockig nieder; der Niederschlag löst sich nicht in einem Ueberschuſs von Essigsäure; er ist in gewöhnlicher Phosphorsäure oft löslich, wenn er körnig ist, aber nicht, wenn er sich flockig bildete. In einer Lösung von Albumin, die mit einer Verbindung von Jod, Chlor oder Brom und einem Alkalimetall gesättigt ist, bringt Quecksilberchlorid keinen Niederschlag hervor. Der durch Essigsäure in einer mit einem Salz gesättigten Albuminlösung hervorgebrachte Niederschlag ist unlöslich in kalter und heiſser Ammoniakflüssigkeit, unlöslich in kalter concentrirter Kalilösung, unlöslich in siedendem Alkohol und in Wasser. Melsens betrachtet die Abänderung der Eigenschaften des Albumins durch die Salze nicht als auf einer chemischen Thätigkeit der letzteren beruhend, sondern als darauf, daſs die Gegenwart der Salze die physikalischen Eigenschaften der Albuminlösung verändere; er hält die

Albumin.

Albumin. oben angeführten Thatsachen damit vergleichbar, dafs z. B. das Schwefelarsen AsS_3 aus seiner Lösung in Wasser durch Zusatz kleiner Mengen von Säuren und durch einige Salze ausgeschieden wird. — Die Ausscheidung von Albumin aus einer Lösung desselben kann auch auf rein mechanischem Wege bewirkt werden. Wird reine oder mit Salz gesättigte Albuminlösung durch Schlagen, Schütteln oder Durchleiten eines Gasstroms schaumig, so bildet sich unlösliches Albumin in Form von Fasern, die zu Membranen vereinigt sind; Melsens bezeichnet letztere geradezu als *künstliches Zellgewebe* (1). Auf diese Art bilden sich Membranen, wenn dabei auch jede Verdunstung von Wasser aus der Flüssigkeit ausgeschlossen ist; auch bei Abwesenheit von Sauerstoff und im luftleeren Raume. Die Membranbildung hat nach Melsens schon statt, wenn bei dem Filtriren einer Eiweifslösung die Tropfen von einer gewissen Höhe in die Flüssigkeit fallen. Bei dem Verdunsten einer mit Chlornatrium gesättigten Albuminlösung an der Luft oder im leeren Raume bleibt ein in Wasser vollkommen löslicher Rückstand; eine Lösung dieses Rückstandes zeigt bei dem Umrühren oder Schütteln oder dem Einleiten eines Gases Membranbildung. — Die Membranbildung gelang nicht mit dem Albumin des Blutes, mochte letzteres durch freiwillige Coagulation oder durch Schlagen defibrinirt sein, obgleich das Blutserum gleichfalls einen Schaum bilden kann; nicht mit Vitellin, selbst wenn dies mit Albumin aus Eiweifs verunreinigt war; nicht mit dem bei Fäulnifs von Fibrin gebildeten Albumin. Diese Albuminarten, mit welchen eine Membranbildung nicht gelang, geben indefs in einer mit einem Salz gesättigten Lösung auf Zusatz von Essigsäure einen reichlichen Niederschlag. Auch die albuminartige Substanz der Samenflüssigkeit zeigt in filtrirter wässeriger Lösung keine Membranbildung durch Schütteln.

(1) Das Weifs der Eier enthält ohne Zweifel neben dem Albumin eine von diesem verschiedene Substanz, von welcher das Gallertartige und Fadenziehende desselben abhängig ist, und die im Blutserum fehlt; die s. g. Membranbildung wird wohl durch diese Substanz verursacht.

Albumin.

Nach der Ansicht von Mialhe und Pressat (1) hat man drei isomere Modificationen des Albumins zu unterscheiden, in welchen es im Organismus vorkomme: 1) Physiologisch-normales, welches einen Hauptbestandtheil der Blutflüssigkeit bilde, mit dem Eiweifs-Albumin identisch sei, unlöslich sei und durch Membrane nicht durchdringe, beim Erhitzen und durch Salpetersäure niedergeschlagen werde, ohne sich in einem Ueberschufs von Salpetersäure zu lösen; 2) amorphes, caseïnartiges Albumin, welches sich bei der ersten Einwirkung des Magensaftes auf normales Albumin bilde, Membrane durchdringen könne, durch Wärme und durch Salpetersäure unvollständig in der Art niedergeschlagen werde, dafs ein Ueberschufs von Salpetersäure den Niederschlag wieder löse; 3) Albuminose, welche als Endproduct aus dem Albumin bei der Verdauung entstehe, löslich und der Endosmose fähig sei, und weder durch Erhitzen noch durch Salpetersäure gefällt werde.

Paralbumin nennt Scherer (2) eine eiweifsartige Substanz, welche er wiederholt in der Flüssigkeit von *Hydrops ovarii* auffand. Bei dem Kochen der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit entstand schwache Trübung; bei vorsichtigem Zusatz von Essigsäure zu der kochenden Flüssigkeit bildeten sich geronnene Flocken, ohne dafs indefs die Flüssigkeit klar und filtrirbar wurde. Die mit Essigsäure oder Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit wurde durch Ferrocyankalium reichlich gefällt. Der aus der Flüssigkeit durch Alkohol gefällte reichliche flockig-körnige Niederschlag löste sich in Wasser von 35° vertheilt innerhalb einiger Stunden fast vollständig. — *Metalbumin* nennt Scherer (3) eine andere eiweifsartige Substanz, die er in einer durch Paracentese entleerten Flüssigkeit fand. Die mit Wasser ver-

(1) Compt. rend. XXXIII, 450; Instit. 1851, 346. — (2) Verhandl. der physik.-med. Gesellsch. zu Würzburg II, 214; J. pr. Chem. LIV, 402; Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 135; Pharm. Centr. 1852, 216; Ann. ch. phys. [3] XXXV, 115. — (3) Verhandl. der phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg II, 278; Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 135.

Albumin. dünnte Flüssigkeit wurde bei dem Sieden getrübt, und auch auf Zusatz von Essigsäure zu der siedenden Flüssigkeit trat nur Trübung aber keine flockige Coagulation ein. Durch Ferrocyankalium wurde die mit Essigsäure angesäuerte Flüssigkeit nicht gefällt. Das in der Flüssigkeit durch Weingeist hervorgebrachte faserige Coagulum löste sich bei Digestion mit Wasser vollständig auf.

Die Frage, ob das Albumin mit arseniger Säure eine unlösliche Verbindung bilde (1), ist von J. S. Muspratt (2) und von Th. J. Herapath (3) behandelt worden. Muspratt fand, dafs bei Zusammenreiben von arseniger Säure mit Eiweifs, Coaguliren durch Erwärmung und Abdampfen bei 100° eine Masse erhalten werde, die bei dem Auswaschen arsenhaltig bleibe; diese ausgewaschene Verbindung sei nicht giftig. Herapath hingegen fand, dafs aus der so erhaltenen Masse alles Arsen bis auf unbedeutende Spuren sich durch Wasser ausziehen lasse, und dafs auch eine solche Masse, wenn gleich mit weit überschüssigem Eiweifs bereitet, doch giftig wirke.

Thierchemie. Ernährung. Liebig hat ausführlicher seine Ansichten über die Beziehungen erörtert, in welchen die verschiedenen Theile der Nahrung zu dem Lebensprocesse stehen; wir können von diesen Untersuchungen hier nur die allgemeineren Resultate mittheilen, und müssen bezüglich der näheren Begründung und der Einzelnheiten auf das Original verweisen. — Unter den verbrennlichen Bestandtheilen der Nahrung (4) dienen die plastischen (schwefel- und stickstoffhaltigen) Bestandtheile zunächst zum Ersatz der bei dem Lebensprocefs aufgebrauchten geformten Bestandtheile des Körpers, zur

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 555. — (2) Chem. Soc. Qu. J. IV, 178. — (3) Phil. Mag. [4] II, 345; J. pr. Chem. LIV, 407; J. pharm. [3] XXI, 35. — (4) Chem. Briefe, 3. Aufl., 1. Abdruck, 456; Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 205. 358.

Erzeugung von Kraft, die in der Bewegung des Blutes, der Säfte und der Glieder, in mechanischer und (bei dem Menschen) geistiger Kraft verwendet wird. Diese Bestandtheile dienen nicht unmittelbar zur Unterhaltung des Respirationsprocesses, sondern letztere Function und damit die Erzeugung von Wärme verrichten die schwefel- und stickstofffreien Bestandtheile, die Respirationsmittel. Von dem Verhältnifs der plastischen Bestandtheile in der Nahrung zu den Respirationsmitteln hängt es wesentlich ab, welcher Effect in Beziehung auf die Erhaltung des Organismus in dem Normalzustand, auf Hervorbringung verwendbarer Kraft, auf die Zunahme des Körpers an geformten Bestandtheilen oder an ungeformten (Fett) geleistet wird. — Zur vergleichenden Uebersicht dieses Verhältnisses in den verschiedenen Nahrungsmitteln reducirt er das Fett durch Hinzurechnung von Sauerstoff auf eine entsprechende Menge Stärkmehl (10 Fett entsprechend 24 Stärkmehl), den Milchzucker durch Abzug von Wasser gleichfalls auf Stärkmehl, und findet so das Verhältnifs der plastischen und der stickstofffreien Bestandtheile (letztere auf Stärkmehl berechnet) in :

Ernährung.

Kuhmilch	wie 10 zu 30	= 8,8 Fett / 10,4 Milchzucker
Frauenmilch	„ 10 „ 40	
Linsen	„ 10 „ 21	
Pferdebohnen	„ 10 „ 22	
Erbsen	„ 10 „ 23	
Gemästetes Schaffleisch	„ 10 „ 27	= 11,25 Fett
Gemästetes Schweinefl.	„ 10 „ 30	= 12,50 „
Ochsenfleisch	„ 10 „ 17	= 7,08 „
Hasenfleisch	„ 10 „ 2	= 0,83 „
Kalbfleisch	„ 10 „ 1	= 0,41 „

Weizenmehl	wie 10 zu 46
Hafermehl	„ 10 „ 50
Roggenmehl	„ 10 „ 57
Gerste	„ 10 „ 57
weifsen Kartoffeln	„ 10 „ 86
blauen „	„ 10 „ 115
Reis	„ 10 „ 123
Buchweizenmehl	„ 10 „ 130

Ferner untersucht Liebig die Nothwendigkeit der unverbrennlichen Bestandtheile der Nahrung (1), die nahe Uebereinstimmung in der Zusammensetzung der Asche der

(1) Chem. Briefe, 495.

Ernährung. Nahrung und der des Blutes (nach Abzug der wechselnden Mengen von Chlornatrium), die Erscheinungen, welche auf der alkalischen Reaction des Blutes beruhen, und den Umstand, dafs die Kohlensäure, welche in dem Blute der Pflanzenfresser an Alkali gebunden vorhanden ist, in dem Blute der Fleischfresser durch Phosphorsäure vertreten ist, ohne dafs die Eigenthümlichkeiten oder die Functionen des Blutes dadurch abgeändert werden; er bezeichnet die alkalischen Basen und das Chlornatrium als die Vermittler der in dem Blut vor sich gehenden Processe und der Secretion. Er bespricht weiter die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der Asche des Harns und der Fäces, und die Abhängigkeiten der Zusammensetzung dieser Aschen und der Reactionen des Harns von der Nahrung.

Péligot hat physiologisch-chemische Untersuchungen mit Seidenwürmern angestellt, deren erster Theil bis jetzt auszugsweise vorliegt (1). Folgende Gewichte fand er für die sich entsprechenden Quantitäten verzehrter Maulbeerbaum-Blätter, damit aufgezogener Seidenraupen, unverzehrt zurückgelassener Theile von Blättern und der Entleerungen der Würmer :

	1849	1850	1851
Blätter (getrocknet)	292	271	266
Seidenraupen (desgl.) . . .	26	23	21
Zurückgelassene Blätter (desgl.)	134	134	124
Entleerungen (desgl.) . . .	119	98	103
	279	255	248

Die Seidenraupen enthalten durchschnittlich 14 pC. getrocknete Substanz, die frischen Blätter 17 bis 32 pC. Die Seidenraupen entleeren, wenn sie zur Reife gelangt sind, 8 bis 10 pC. von ihrem Gewicht; dann, wenn sie bereits die ersten Fäden des Cocons gesponnen haben, noch etwas grüne oder weifse feste Substanz, die reich an Harnsäure ist, und etwas später eine farblose alkalische Flüssigkeit, die nicht, wie man bisher annahm, ammoniakalisch

(1) Compt. rend. XXXIII, 490; J. pr. Chem. LIV, 377.

ist, sondern kohlens. Kali (1,5 pC.) enthält. — Die Seidenwürmer gaben 5 bis 6 pC. ihres Gewichts an Seide.

Verdauung.

Unter der Leitung von Bidder und Schmidt sind in den letzten Jahren zu Dorpat umfassende Untersuchungen über die Secrete und Functionen der einzelnen Theile des Verdauungssystems ausgeführt worden, von welchen wir in früheren Berichten bereits der Publicationen von Jacubowitsch (1) über den Speichel und von E. Lenz (2) über die Resorption des Fetts erwähnten. Weitere Resultate haben Sander, Schellbach und Hübbenet veröffentlicht; auch hinsichtlich des von ihnen Mitgetheilten müssen wir uns indeſs auf Weniges beschränken, bezüglich des vorzugsweise physiologisch Interessanten auf die Originale selbst verweisend.

Hübbenet (3) hat den Magensaft von Hunden und vom Schafe untersucht. Derselbe reagirte stets sauer, war nach dem Filtriren gelblich. Hübbenet schlieſst aus seinen Versuchen, der saure Magensaft (auch der filtrirte) besitze eine ihm eigenthümliche Fähigkeit, Eiweiſs zu lösen, die je nach dem gröſseren oder geringeren Gehalt an mit einem organischen Stoff gepaarter Salzsäure (4) zu- oder abnehme; diese Fähigkeit werde aufgehoben durch Kochen oder Eindampfen, vermindert durch Neutralisation mit Kali; der neutrale oder alkalische Magenschleim löse das Eiweiſs nicht, scheine aber diese Fähigkeit durch Zusatz von verdünnter Salzsäure in geringem Grade zu erhalten. Nach Analysen von C. Schmidt hatte der von einem Hund nach Unterbindung der Speicheldrüsen durch eine Magenfistel gesammelte Magensaft die Zusammensetzung *A*, der

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 923 (ausführlich auch Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 156; kürzer J. pharm. [3] XX, 388; Chem. Gaz. 1851, 447). — (2) Jahresber. f. 1850, 562. 563 (ausführlich auch Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 328). — (3) De succo gastrico, Dorpati 1850; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 184; Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. LXX, 275; Chem. Gaz. 1851, 464; J. pharm. [3] XX, 394. — (4) C. Schmidt's Ansicht (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 864).

Verdauung. von demselben nach Durchschneidung der *Nervi vagi* gesammelte die Zusammensetzung *B*; der von einem andern Hunde ebenso gesammelte aber speichelhaltige die Zusammensetzung *C*, nach Durchschneidung der *Nervi vagi* die Zusammensetzung *D*; der von einem Schafe ebenso gesammelte speichelhaltige die Zusammensetzung *E*. Der nach Durchschneidung der *Nervi vagi* gesammelte Magensaft war weder der Quantität noch der chemischen Zusammensetzung nach erheblich verändert; er löste Eiweifs etwas langsamer.

Blondlot (1) ist der Ansicht, der Magensaft verdanke seine saure Reaction nicht dem Gehalte an einer freien Säure, sondern dem an saurem phosphors. Kalk. Zum Beweise dafür führt er an, dafs der Magensaft aus kohlens. Kalk keine Kohlensäure entwickle; auch gebe der nach dem Neutralisiren mit kohlens. Natron eingedampfte Magensaft eine Asche, deren Auszug durch siedendes mit etwas Schwefelsäure angesäuertes Wasser mit Kalkwasser einen Niederschlag von phosphors. Kali gebe, was gleichfalls beweise, dafs im Magensaft saurer phosphors. Kalk enthalten gewesen sei. Der saure phosphors. Kalk bilde sich aus dem phosphors. Kalk $2\,CaO, PO_5$ und dem Chlornatrium des Blutes; durch die Magenwandungen werde letzteres zersetzt zu Natron, welches im Blute bleibe, und freier Salzsäure, welche nun mit dem phosphors. Kalk $2\,CaO, PO_5$ Chlorcalcium und sauren phosphors. Kalk CaO, PO_5 bilde. Die Zusammensetzung des (von wem und wie gesammelten?). Magensaftes giebt Blondlot an, wie unter *F* angeführt.

(1) Compt. rend. XXXIII, 118; J. pr. Chem. LIV, 113; Pharm. Centr. 1851, 759.

Verdauung.

	A	B	C	D	E	F
Wasser	97,3062	97,1882	97,1171	97,1128	98,6147	96,71
Ferment	1,7127	1,5742	1,7336	1,7176	0,4055	1,80*)
Chlorwasserstoff	0,3050	0,2022	0,2377	0,1928	0,1234	—
Chlorkalium	0,1125	0,0818	0,1073	0,1287	0,1518	—
Chlornatrium	0,2507	0,1381	0,3147	0,4932	0,4369	0,16
Chlorcalcium	0,0624	0,0053	0,1661	0,0358	0,0114	0,32
Chlorammonium	0,0468	0,4517	0,0537	0,0745	0,0473	0,36
Phosphors. Kalk	0,1729	0,2971	0,2294	0,2251	0,1182	0,60†)
„ Magnesia	0,0226	0,0357	0,0323	0,0130	0,0577	—
„ Eisenoxyd	0,0082	0,0257	0,0121	0,0065	0,0331	—
Verlust	—	—	—	—	—	0,05
	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,00

*) Organische Substanz. — †) CaO, PO_5.

Versuche über den Darmsaft hat R. Zander (1) mitgetheilt. In dem filtrirten Darmsaft (aus einer Dünndarmfistel eines Hundes) wurden 96,105 pC. Wasser, 2,516 in Alkohol lösliche Stoffe (chols. und choleïns. Natron, Chlornatrium), 1,379 in Alkohol unlösliche Stoffe (Taurin, pancreatischer Saft und Darmsaft) gefunden. Im Uebrigen müssen wir auf das Original verweisen; ebenso hinsichtlich der Versuche und Ansichten über die Function der Galle bei der Verdauung, welche R. Schellbach (2), Blondlot (3) und Semanas (4) veröffentlicht haben.

Athmen.

Liebig (5) hat sich hinsichtlich der Frage, in welcher Form der absorbirte Sauerstoff in dem Blute enthalten ist, für die Ansicht ausgesprochen, dafs der Sauerstoff nicht blofs im Blute absorbirt, sondern, wenn auch nur durch schwache Verwandtschaft, chemisch darin gebunden sei. Er erinnert daran, dafs 1000 Volume Blut 100 bis 130 Volume Sauerstoff aufnehmen, während 1000 Volume Wasser nur 9¼ Volume Sauerstoff aufnehmen. Er hält die Verwandtschaft, durch welche der Sauerstoff in dem Blute gebunden

(1) De succo enterico, Dorpati 1850; Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 313; J. pharm. [3] XXI, 73. — (2) De bili functione, Dorpati 1850; Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 290; J. pharm. [3] XX, 451. — (3) Compt. rend. XXXII, 904; Instit. 1851, 202. — (4) Compt. rend. XXXIII, 86; Instit. 1851, 243. — (5) Chem. Briefe, 3. Aufl., 1. Abdruck, 419; Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 112; J. pharm. [3] XX, 443.

Athmen. ist, für eine ähnliche wie die, welche Kohlensäure von Wasser in erhöhter Menge durch Zusatz von phosphors. Natron, Stickoxyd durch Zusatz von schwefels. Eisenoxydul aufnehmen läfst; auch aus diesen letzteren Lösungen lassen sich die aufgenommenen Gase, wenn gleich sicher nicht ihrer ganzen Menge nach nur absorbirt darin enthalten, in dem leeren Raume oder durch Schütteln mit andern Gasen austreiben. Er erinnert weiter daran, dafs die Menge des in dem Blut enthaltenen Sauerstoffs, wenn dieser nur absorbirt darin enthalten wäre, dem Luftdruck proportionirt sein müsse, während die Möglichkeit, in den verschiedensten Höhen zu athmen, dafür spricht, dafs die von dem Blute aufnehmbare Sauerstoffmenge eine constante Gröfse und bis zu einer gewissen Grenze unabhängig von dem äufseren Drucke ist.

Blut. F. Verdeil und W. Marcet (1) haben in dem Blut die Gegenwart von Serolin, Kreatinin und Kreatin erkannt. 10 Liter frisches Ochsenblut werden durch Schlagen defibrinirt, mit der Hälfte ihres Gewichts an Wasser gemischt und im Wasserbad zum Coaguliren des Albumins erhitzt, dann durch Leinwand filtrirt. Das klare, etwas gelbliche Filtrat enthält alle Bestandtheile des Blutes, mit Ausnahme des Fibrins, des Albumins und der Blutkörperchen; es wird im Wasserbad unter Zusatz von etwas gepulvertem schwefels. Kalk eingedampft, welcher letztere eine durch Wärme nicht coagulirbare albuminartige Substanz sowie noch vorhandene Blutkörperchen, ferner die im Blute aufgelösten verseifbaren Fette sich unlöslich abscheiden läfst. Nachdem die Flüssigkeit auf $\frac{1}{4}$ ihres Volums eingedampft ist, wird abermals filtrirt; das jetzt erhaltene farblose Filtrat wird bei wenig erhöhter Temperatur fast bis zur Trockne eingedampft, wo zuerst fast alles Chlornatrium auskrystallisirt; der Rückstand wird mit kleinen Mengen siedenden absoluten Alkohols behandelt, bis dieser nichts mehr löst.

(1) J. pharm. [3] XX, 89; im Ausz. Arch. ph. nat. XVIII, 47.

Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich nach dem Verjagen des gröfsten Theils des Alkohols beim Erkalten ein manchmal krystallinischer Körper aus, Boudet's *Serolin*(1), dessen Menge auf Zusatz von etwas Wasser zunimmt; mit etwas Wasser gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt bildet dasselbe weifse perlmutterglänzende Krystalle. Das Serolin, obgleich in der wässerigen Blutflüssigkeit gelöst enthalten, ist doch nach dem Abscheiden aus der alkoholischen Lösung und der Trennung der Substanzen, mit welchen es im Blut zusammen war, in Wasser unlöslich. — In der von dem ausgeschiedenen Serolin getrennten Flüssigkeit entsteht auf Zusatz einiger Tropfen von Chlorzinklösung sogleich oder nach einigen Stunden ein theilweis krystallinischer, theilweis amorpher Niederschlag, welcher nach 24 Stunden gesammelt wird. In siedendem Wasser ist er nur theilweise löslich; das Ungelöstbleibende ist harzartig und scheint eine Verbindung von Chlorzink mit einer organischen Substanz zu sein; das in siedendem Wasser Lösliche ist eine Verbindung von Chlorzink mit *Kreatinin*. — Die vom Chlorzink-Niederschlag getrennte Flüssigkeit giebt nach dem Verdünnen mit Wasser, Kochen mit Bleioxydhydrat, Filtriren und Eindampfen bis zu Syrupconsistenz manchmal, und dann nur eine geringe Menge, Krystalle von *Kreatin;* stets, aber auch nur in kleiner Menge, erhält man das Kreatin, wenn man die vom Serolin getrennte Flüssigkeit geradezu, ohne erst mit Chlorzink zu fällen, zur Krystallisation eindampft. Geschieht das Eindampfen nicht bei niederer Temperatur, oder wird der oben besprochene Rückstand, der dann mit siedendem Alkohol behandelt wird, zu stark eingetrocknet, so erhält man keine Spur Kreatin.

W. Marcet (2) theilt über die im Blute enthaltenen Fette weiter noch Folgendes mit. Aus dem vom Albumin

(1) Ann. ch. phys. [2] LII, 337; Berzelius' Jahresber. XIV, 372. — (2) Arch. ph. nat. XVIII, 151.

Blut. durch Coagulation befreiten Blutserum werden durch Eindampfen mit gepulvertem schwefels. Kalk die verseifbaren Fette so vollständig ausgeschieden, dafs das Filtrat an Alkohol und Aether nur unverseifbare Fette, wie Cholesterin und Serolin, abgiebt. Aus dem Filterrückstand ziehen Alkohol und Aether fette Säuren (Margarinsäure, Stearinsäure, Oelsäure) aus, welche nach Marcet in dem Blut im freien Zustand gelöst, und in diesem Zustand auch in dem durch den schwefels. Kalk gebildeten Rückstand enthalten sind.

Gobley (1) ist hinsichtlich der in dem venösen Blute des Menschen enthaltenen Fette zu anderen Resultaten gekommen, und giebt darüber Folgendes an. Er fängt das Blut, wie es aus der Ader kommt, in einem theilweise mit Aether gefüllten Gefäfse auf und schüttelt; in der Ruhe bildet sich dann eine obere durchsichtige Flüssigkeitsschicht, die er wegnimmt und durch frischen Aether ersetzt, worauf er in derselben Weise verfährt. Bei öfterer Wiederholung dieses Verfahrens tritt zuletzt ein Zeitpunkt ein, wo sich keine ätherische Flüssigkeitsschicht mehr absondert, sondern wo über der unteren rothen wässerigen Schicht eine obere hauptsächlich durch Fibrin gebildete lagert, in welcher der Aether aufgesaugt ist. Es wird jetzt filtrirt, und sowohl das Filtrat als die Fibrinsubstanz mit Aether behandelt. Bei dem Abdampfen aller bei diesen Operationen enthaltenen ätherischen Lösungen bleibt ein gelblicher Rückstand *A*. — Das mit Aether erschöpfte Fibrin wird bei 100° getrocknet, gepulvert und wiederholt mit siedendem Alkohol behandelt; die siedendheifs filtrirten alkoholischen Lösungen werden auf $\frac{1}{8}$ ihres Volums eingedampft und mit Aether geschüttelt, welcher eine weiche zähe Substanz aufnimmt, die sich in reinem Aether theilweise löst; der lösliche Theil *B* ist rothbraun und hinterläfst Asche, der unlösliche Theil ist weifslich und zeigt die

(1) J. pharm. [3] XXI, 241; die Resultate auch J. chim. méd. [3] VII, 577 u. im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 766.

Eigenschaften des Cerebrins. — Das eingetrocknete Serum wird gleichfalls gepulvert, wiederholt mit siedendem Alkohol behandelt, das Filtrat für sich und dann noch nach Zusatz von Wasser eingedampft, die rückständige Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, die ätherische Lösung abgedampft, wo ein weicher zäher röthlicher Rückstand *C* bleibt. — Die Summe der erhaltenen fetten Substanzen (dem Fibrin und dem Serum wird auf diese Art alles darin enthaltene Fett entzogen) beträgt 0,4 bis 0,5 pC. vom Gewicht des Blutes.

Die fette Substanz *A* ist phosphorhaltig und besteht aus Cholesterin, Lecithin, Cerebrin, Oleïn und Margarin. Siedender Alkohol löst daraus Lecithin, Cerebrin und Cholesterin, bei dem Abkühlen der alkoholischen Lösung scheiden sich glänzende Blättchen von Cholesterin aus, welchen eine gelbe Substanz, Lecithin und Cerebrin, anhängt. Das *Cholesterin*, identisch mit dem in Gallensteinen, dem Gehirn und dem Eigelb enthaltenen, ist nach Gobley die einzige unter den im Blut enthaltenen fetten Substanzen, welche krystallisirbar ist. — Das *Lecithin*, ein phosphorhaltiges Fett von derselben Art, wie das in dem Gehirn, dem Eigelb, den Karpfeneiern und der Karpfenmilch (vgl. S. 598) enthaltene, ist nicht krystallisirbar, es zersetzt sich bei andauernder Einwirkung von Salzsäure zu Phosphoglycerinsäure, Oelsäure und Margarinsäure; letztere Säuren werden auch bei (wenn auch eben erst beginnender) Fäulnifs des Blutes daraus frei, und Gobley ist der Ansicht, dafs die fetten Säuren, die man aus dem Blut erhalten hat, stets erst durch Zersetzung des phosphorhaltigen Fetts entstanden sind, dafs sie sich in dem normalen Blute ursprünglich weder frei noch an Basen gebunden befanden. — Das *Cerebrin* ist vorzugsweise in der Substanz *B* enthalten, und ganz analog dem von Gobley in dem Gehirn, dem Hühnereigelb, den Karpfeneiern und der Karpfenmilch aufgefundenen und so bezeichneten Bestandtheil; es schwillt in siedendem Wasser ähnlich wie Stärkmehl auf, schmilzt bei erhöhter Temperatur und giebt dabei ammoniakalische Zer-

Blut. setzungsproducte. — Die als *Serolin* bezeichnete Substanz (vgl. S. 587) ist nach Gobley ein Gemenge von veränderlichem Schmelzpunkt, und kein eigenthümlicher Bestandtheil des Blutes.

Das Ochsenblut enthält nach Gobley dieselben Fette, wie das Menschenblut.

C. G. Lehmann (1) hat einige vergleichende Analysen des Blutes der Pfortader und der Lebervenen ausgeführt. Das Blut stammte von Pferden, und wurde mit möglichster Vermeidung der Zumischung andern Blutes gesammelt. Wir theilen hier nur Lehmann's Resultate der vollständigeren Analysen mit, wobei zu bemerken ist, dafs bei I und II die Tödung des Pferdes 5, bei III 10 Stunden nach der letzten Fütterung geschehen war, sowie dafs der Gehalt des Bluts an feuchten Blutzellen im Wesentlichen nach C. Schmidt's Verfahren in der Art berechnet ist, dafs die nach Prevost und Dumas' Methode für die s. g. trocknen Blutkörperchen gefundene Zahl mit 4 multiplicirt wurde. 1000 Blut enthielten nach Lehmann's Berechnung :

	I		II		III	
	Pfortader	Lebervenen	Pfortader	Lebervenen	Pfortader	Lebervenen
Blutzellen :	*600,520*	*776,396*	*572,632*	*743,400*	*256,928*	*578,476*
Wasser	405,275	486,785	389,914	474,190	181,977	366,164
Coagulable Materie	176,420	255,941	163,326	234,852	73,182	197,026
Eisen (metal.) . .	0,430	0,325	0,569	0,641	0,279	0,584
Fett u. Extractivst.	18,958	25,692	14,848	27,568	—	9,800
Salze	4,445	7,658	3,975	6,149	1,490	4,902
Intercellularflüssigk. :	*399,480*	*223,604*	*427,368*	*256,600*	*743,072*	*421,524*
Wasser	368,938	199,674	387,530	229,690	679,440	376,927
Fibrin	5,010	—	4,240	—	5,920	—
Albumin	24,453	16,708	29,603	19,952	44,340	32,449
Fette	1,103	0,640	1,154	0,634	2,172	1,117
Extractivstoffe . .	1,887	5,017	1,223	4,464	5,089	7,566
Salze	3,089	1,570	3,618	1,860	6,111	3,465

(1) Berichte über die Verhandl. der Gesellsch. d. Wissensch. in Leipzig, 1850, III, 131; J. pr. Chem. LIII, 205; Pharm. Centr. 1851, 244. 257. 282; im Ausz. Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. LXXI, 3.

Von den Resultaten, welche Lehmann aus seinen Versuchen ableitet, heben wir folgende hervor. Das Pfortaderblut der Pferde zeigt 5 und 10 Stunden nach Aufnahme von Nahrungsmitteln in seinen physikalischen Eigenschaften ebensowenig als in seiner chemischen Constitution eine wesentliche Verschiedenheit von gewöhnlichem Venenblut; der Faserstoff desselben ist identisch mit dem anderen Venenbluts. Das Lebervenenblut enthält entweder gar kein Fibrin, oder zuweilen nur höchst geringe Mengen. Im Pfortaderblute (1) findet sich äufserst wenig Zucker (im trocknen Rückstand desselben wurden höchstens 0,06 pC. gefunden), im Lebervenenblute dagegen mehr als im Blute jeder andern Vene (im trocknen Rückstand desselben wurden bis zu 0,9 pC. gefunden). Die eigenthümlichen Bestandtheile der Galle oder ihre nächsten Zersetzungsproducte sind im Pfortaderblute nicht nachzuweisen. Das Lebervenenblut scheidet stets mehr Cruor und weniger Serum ab, als anderes Venenblut oder auch Arterienblut; es enthält 5 Stunden nach dem Füttern durchschnittlich ¼ mehr Blutzellen, als das entsprechende Blut der Pfortader. Die Dichtigkeit des Serums beider Blutarten schwankt nur wenig während und nach der Verdauung; die festen Bestandtheile des Pfortaderblutserums differiren zwischen 7,7 und 8,4 pC., die des Serums der Lebervene nur zwischen 10,5 und 10,7 pC. Das Serum des Lebervenenbluts enthält mehr Albumin, weniger Salze und bedeutend mehr Extractivstoffe, als das des entsprechenden Pfortaderbluts. Vergleicht man

(1) Baumert (28. Jahresber. der schles. Gesellsch. f. vaterl. Cultur; J. pr. Chem. LIV, 357; Pharm. Centr. 1852, 192) fand mit dem Pfortaderblut von Fleischfressern manchmal Zuckerreaction, manchmal nicht. Die Angabe Bernard's über das Vorhandensein von Traubenzucker im Blute des rechten Herzens bei fleisch- und pflanzenfressenden Thieren fand er stets bestätigt. Bei Kaninchen, die viel Zucker verzehrt hatten, fand er diesen nie im Harn; als diesen Thieren Zuckerlösung durch die linke Jugularvene injicirt wurde, liefs sich Zucker in dem später gelassenen Harn nachweisen, und zwar während längerer Zeit nach dem Einspritzen von Milch- oder Rohrzucker, als nach der von Traubenzucker.

Blut. aber nur die Bestandtheile des festen Rückstandes beider Blutsera unter einander, so findet sich im Serumrückstande des Lebervenenblutes ungefähr $\frac{1}{3}$ weniger Albumin, $\frac{1}{4}$ weniger Fett, 2- bis 3mal mehr Extractivstoffe und fast die Hälfte weniger Salze, als im Serumrückstande des entsprechenden Pfortaderblutes. Die Blutzellen des Pfortaderblutes sind reicher an Wasser und besonders an Eisen, dagegen ärmer an Globulin, Extractivstoffen und Salzen, als die des Lebervenenblutes. Pfortaderblut sowie Lebervenenblut sind 10 Stunden nach Aufnahme von Nahrungsmitteln ärmer an Blutzellen, als 5 Stunden nach derselben. Die erwähnten Differenzen zwischen Pfortader- und Lebervenenblut sind 10 Stunden nach dem Füttern durchgängig minder bedeutend, als 5 Stunden nach demselben.

O. Funke (1) fand nach derselben Methode in 1000 Theilen Milzvenenblut vom Pferde :

	I	II	III	IV
Blutzellen	*491,676*	*796,004*	*431,192*	*705,160*
Wasser . . .	337,190		295,259	479,579
Coagulable Materie .	144,712		125,208	} 218,875
Extractivstoffe . .	2,870		7,275	
Eisen (metall.) . .	} 6,904		0,579	3,413
Salze			2,876	3,293
Intercellularflüssigkeit	*508,324*	*203,996*	*568,808*	*294,840*
Wasser . . .	459,440		520,152	265,516
Fibrin . . .	5,896		—	2,048
Albumin . . .	34,879		36,825	} 25,127
Extractivstoffe . .	4,517		6,439	
Salze . . .	3,592		5,392	2,149

Ueber die Beziehungen des Blutfarbstoffs zum Pflanzenfarbstoff vgl. S. 574. Hinsichtlich einer Mittheilung von Virchow (2) über Hämatoïdin (einen bei Umwandlung des Blutroths entstehenden krystallinischen Farbstoff) müssen wir auf das Original verweisen.

In dem Blute bei Leukämie fand Scherer (3) einen dem Leim verwandten, wenn nicht mit demselben identischen

(1) Henle u. Pfeufer's Zeitschr. f. rationelle Med., neue Folge, I, 172. — (2) Verhandl. der phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg I, Nr. 19 u. 20; Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 353. — (3) Verhandl. der phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg II, 321; Pharm. Centr. 1852, 75.

Körper, einen eigenthümlichen, vielleicht zwischen der Eiweifs- und Leimgruppe als Zwischenglied stehenden organischen Stoff, Ameisensäure, Essigsäure und Milchsäure, endlich Hypoxanthin (1). Letztere Substanz fand Gerhard (2) auch, aber in sehr geringer Menge, im Ochsenblut.

Blut.

Asche von Blut und von Fleisch.

Stölzel (3) untersuchte die Asche von Ochsenblut *(A)* und von Ochsenfleisch *(B)*; die Asche war nach Strecker's Methode (4), im letzteren Fall unter Zusatz von Barythydrat zu der Kohle, erhalten. Zedeler (5) untersuchte die Asche von Stockfischfleisch *(C)*, welches mit Kalkwasser gewässert und ausgelaugt worden war; sie betrug 7,25 pC. des trocknen Fleisches. Nach Abzug von Kohle und Sand wurde die Zusammensetzung gefunden :

	A	B	C
Kohlensäure	1,99	8,02	13,56
Kieselerde	2,81	2,07	—
Schwefelsäure	5,16	3,37	1,64
Phosphorsäure	5,66	34,36	16,78
Eisenoxyd	10,58	0,98	0,54
Kalk	1,56	1,73	40,22
Magnesia	1,02	3,31	3,27
Chlornatrium	51,19	—	15,11
Chlorkalium	—	10,22	—
Natron	12,41	—	4,26
Kali	7,62	35,94	3,70
	100,00	100,00	99,08

Genth (6) analysirte die Asche des durch Gehalt an Kupfer ausgezeichneten blauen Blutes von *Limulus Cyclops*. Die Asche des tief-himmelblauen Bluts von weiblichen Individuen ergab die Zusammensetzung *A*, die des weifslich blauen Bluts von einem männlichen Individuum (betrug 3,33 pC. des frischen Bluts) die Zusammensetzung *B* :

(1) Jahresber. f. 1850, 571 f. — (2) Verhandl. d. phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg II, 299. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 256; Pharm. Centr. 1851, 492. — (4) Jahresber. f. 1850, 603. — (5) Liebig's chem. Briefe, 3. Aufl., 1. Abdruck, 573. — (6) Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 68; Pharm. Centr. 1852, 124.

	A	B
Chlornatrium	79,207	83,507
Chlorkalium	4,607	2,395
Chlormagnesium	3,848	1,840
Schwefels. Kali	3,264	1,686
Schwefels. Kalk	2,159	3,470
Kohlens. Kalk	2,950	1,448
Pyrophosphors. Magnesia	1,709	0,444
Magnesia	1,959	5,128
Eisenoxyd	Spur	0,081
Kupferoxyd	0,297	0,085
	100,000	100,084

Knochen.

Wackenroder (1) hat von Puttfarcken ausgeführte Analysen des Schenkelkopfs bei *Malum coxae senilis* mitgetheilt, *A* des anscheinend unveränderten Knochens vom Schenkelhalse, *B* eines darauf sitzenden porösen Osteophyts, *C* einer elfenbeinartigen Knochenmasse, die sich auf der Oberfläche des Schenkelkopfrestes befand.

	A	B	C
Phosphors. Kalk	54,69	38,00	37,38
Kohlens. Kalk	7,31	15,87	13,35
Glühverlust	34,98	45,33	47,26
Unbestimmte Bestandtheile und Verlust	3,02	0,80	2,01
	100,00	100,00	100,00

Baumert (2) hat einen fossilen Knochen (ein Stück des *Processus spinosus* vom fünften Lendenwirbel) vom *Zeuglodon makrospondylos* untersucht *(A)*; derselbe war mürbe und enthielt 4,5 bis 5 pC. hygroscopischer Feuchtigkeit und getrocknet 5,8 bis 6,6 pC. organische Substanz. Er theilt ferner eine von Lehmann ausgeführte Analyse der Rippenrinde vom *Hydrarchos (B)* mit; dieselbe enthielt 5 bis 5,3 pC. hygroscopischer Feuchtigkeit und getrocknet 3,5 bis 4,3 pC. organischer Substanz. Der unorganische Bestandtheil enthielt (bei A im Mittel aus drei Analysen):

(1) Arch. Pharm. [2] LXV, 28. — (2) Aus dem 28. Jahresber. d. schles. Gesellsch. f. vaterl. Cultur in J. pr. Chem. LIV, 363; Pharm. Centr. 1852, 205.

	A	B	oder		A	B
PO_5	40,15	31,27		3 CaO, 3 PO_5	66,15	63,81
CO_2	3,20	6,18		CaO, CO_2	7,27	14,08
SO_3	0,49	1,85		CaO, SO_3	0,84	3,17
Fl	4,09	8,05		3 MgO, PO_5	5,09	—
CaO	51,08	53,82		CaFl	9,54	16,67
MgO	2,32	0,95		Fe_2O_3	0,06	0,12
Fe_2O_3	0,06	0,12		MgO	—	0,95
Unlöslich	0,31	0,33		Unlöslich	0,31	0,33
	101,70	102,57			99,26	99,13

Ueber die Zusammensetzung von Milleporen und Corallineen vgl. bei Geologie.

Vorkommen von Cellulose in Thieren.

H. Schacht (1) hat Untersuchungen über den Mantel einiger Ascidien angestellt, in welchem zuerst Schmidt (2) einen stickstofffreien, mit der Cellulose der Pflanzen identischen Bestandtheil nachgewiesen hatte, was Löwig und Kölliker (3) bestätigten. Auch Schacht fand, dafs in dem Mantel der Ascidien ein Stoff enthalten ist, welcher in Aetzkali unlöslich, in Schwefelsäure löslich ist, und mit Schwefelsäure und Jod blaue Färbung giebt, sich mithin wie Cellulose verhält. Dieser Stoff bildet die Zwischensubstanz der Zellen. Im Mantel der Ascidien ist aufserdem noch ein anderer Stoff enthalten, welcher durch Aetzkali aufgelöst, durch Schwefelsäure nicht angegriffen, durch Jod und Schwefelsäure nicht blau gefärbt wird, somit keine Cellulose ist. Die Membran der Zellen im Mantel von *Phallusia* besteht nicht aus Cellulose, sondern verhält sich ganz wie thierische Membran.

Vorkommen von Chitin.

Leuckart (4) hat Untersuchungen angestellt über das Vorkommen des *Chitins*, welches als eine von der Hornsubstanz verschiedene, in Kali unlösliche Substanz von Odier (5) in dem äufseren Skelet der Maikäfer entdeckt wurde, welches Lassaigne (6) und Payen (7) als stickstoffhaltig

(1) Müller's Archiv f. Physiol. 1851, 176. — (2) Ann. Ch. Pharm. LIV, 284; Berzelius' Jahresber. XXVI, 912. — (3) Ann. des sc. nat. V, 193; Berzelius' Jahresber. XXVII, 685. — (4) Archiv f. Naturgeschichte, XVIII. Jahrg., 22. — (5) J. pharm. [2] IX, 560; Berzelius' Jahresber. IV, 247. — (6) J. chim. méd. [2] IX, 379; Berzelius' Jahresber. XXIV, 699. — (7) Instit. 1843, 502; Berzelius' Jahresber. XXIV, 700.

Vorkommen von Chitin.

erkannten, und dessen Zusammensetzung und Verbreitung in dem äufseren Panzer u. a. sechsfüfsiger Insekten, Spinnen, Flufskrebsen und Cirripedien von C. Schmidt (1) untersucht wurde; letzterer hatte es auch später (2) bei Anneliden, Ascaris, Gordius u. a. nachgewiesen. Leuckart fand Chitin (er wies es nur durch das Verhalten gegen Aetzkali und Mineralsäuren nach) in dem Skelet der Bryozoen, in dem Rückenschild und den Schnäbeln der Loligineen, dem s. g. Achsenskelet der Polypen, den festen Theilen der Hydroiden u. a. Ebenso bestehen manche Absonderungsproducte, der Byssus der Acephalen, die Eischalen einiger Würmer u. a. aus dieser Substanz.

Gehirn.

Breed (3) hat die Asche des menschlichen Gehirns untersucht. 100 frische Substanz hinterliefsen bei 100° getrocknet 21,52 Rückstand, verbrannt 0,027 Asche. Diese enthielt 55,24 pyrophosphors. Kali, 22,93 pyrophosphors. Natron, 1,23 pyrophosphors. Eisen, 1,62 pyrophosphors. Kalk, 3,40 pyrophosphors. Magnesia, 4,74 Chlornatrium, 1,64 schwefels. Kali, 9,15 freie Phosphorsäure, 0,42 Kieselsäure (Summe 100,37).

Eigenthümliche Säure in den Lungen.

Verdeil (4) hat eine in dem Lungenparenchym der meisten Thiere theils frei, theils an Natron gebunden vorkommende eigenthümliche Säure entdeckt. Zur Darstellung derselben wird das fein zerhackte Lungengewebe mit kaltem Wasser ausgezogen, die sauer reagirende Flüssigkeit im Wasserbad zur Coagulation des Albumins erhitzt, mit Barytwasser neutralisirt und im Wasserbad concentrirt; durch Zusatz von schwefels. Kupferoxyd wird dann das Fett, nicht coagulirtes Eiweifs u. a. ausgefällt, und aus der Flüssigkeit das überschüssige schwefels. Kupferoxyd durch etwas Schwefelbaryum ausgeschieden; das Filtrat wird nun bis zur Bildung von Krystallen von schwefels.

(1) Zur vergl. Physiol. der wirbellosen Thiere (1845), 32; Ann. Ch. Pharm. LIV, 298. — (2) Müller's Archiv f. Physiologie 1848, 461; Archiv f. Naturgeschichte 1850, I, 253. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXX, 124. — (4) Compt. rend. XXXIII, 604; Arch. ph. nat. XIX, 60; Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 334; J. pr. Chem. LV, 186; Pharm. Centr. 1852, 130.

Natron eingedampft, der Rückstand mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit siedendem wasserfreiem Alkohol ausgezogen, welcher die neue Säure löst. Diese krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in glänzenden concentrisch-gruppirten Nadeln, die bei 100° Nichts an Gewicht verlieren, bei höherer Temperatur schmelzen und sich zersetzen. Die neue Säure ist leichtlöslich in Wasser, unlöslich in Aether und in kaltem Alkohol, löslich in siedendem Alkohol; sie enthält Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff; sie bildet krystallisirbare Salze und treibt die Kohlensäure aus kohlens. Salzen aus.

Eigenthümliche Säure in den Lungen.

Baumert (1) fand bestätigt, dafs in der Leber von Thieren (pflanzenfressender und ausschliefslich mit Fleisch genährter) der geistigen Gährung fähiger Zucker enthalten ist (2).

Leber.

Scherer (3) fand in der Milzflüssigkeit aufser Milchsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Buttersäure und Hypoxanthin (4) auch eine eigenthümliche krystallisirbare stickstoffhaltige Substanz, die er *Lienin* nennt, und welche 53,71 pC. Kohlenstoff, 8,95 Wasserstoff, 4,82 Stickstoff und 32,52 Sauerstoff ergab; ferner einen an Eisen reichen eiweifsartigen Körper, viel Eisen anscheinend an Essigsäure und Milchsäure gebunden, und kohlenstoffreiche Farbstoffe, die den von ihm in dem Harn und in der Muskelflüssigkeit gefundenen sich ihrem ganzen Verhalten nach anschliefsen.

Milz.

Ueber den Gehalt des Hundespeichels an festen unorganischen und organischen Bestandtheilen unter verschiedenen Umständen haben E. Becher und C. Ludwig (5) Untersuchungen angestellt.

Speichel.

Ueber die Ausscheidung von Harnstoff durch den Schweifs bei Cholera und Puerperal-Manie hat E. Schottin (6) Mittheilungen gemacht.

Schweifs.

(1) Aus d. 28. Jahresber. d. schles. Gesellsch. f. vaterl. Cultur in J. pr. Chem. LIV, 357; Pharm. Centr. 1852, 192. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 895 f.; Jahresber. f. 1850, 571. — (3) Verhandl. der phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg II, 298. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1850, 571 f. — (5) Henle u. Pfeufer's Zeitschr. f. rat. Med., neue Folge, I, 278. — (6) Archiv f. physiol. Heilk., X. Jahrg., 469.

Schweifs.

Ueber die Flüssigkeit aus den Hautpusteln des Erdsalamanders *(Lacerta salamandra)* und den Milchsaft aus den Rücken- und Parotidenpusteln der Kröte *(Rana bufo)* haben Gratiolet und Cloëz (1) Mittheilungen gemacht. Beide Flüssigkeiten reagiren stark sauer und wirken, Vögeln eingeimpft, tödlich.

Karpfenmilch.

Gobley (2) hat, im Anschlufs an seine Untersuchung der Karpfeneier (3), die s. g. Karpfenmilch (die befruchtende Flüssigkeit der männlichen Karpfen) untersucht, und ist zu folgenden Resultaten gekommen. Die Karpfenmilch enthalte dieselben Bestandtheile, wie das Eigelb der Hühnereier (4) und die Karpfeneier, aber in anderen Verhältnissen; sie zeige sehr grofse Aehnlichkeit in den Eigenschaften und der Zusammensetzung mit der Gehirnsubstanz. Sie enthalte eine eiweifsartige Substanz, und aufserdem einen eigenthümlichen membran- oder drüsenartigen Körper, welcher sich im Wasser zertheile, ohne dafs mau ihn davon durch Filtriren trennen könne. Die fette Substanz der Karpfenmilch enthalte Lecithin, Cerebrin, Cholesterin, Oleïn und Margarin, letztere beide nur in kleiner Menge. Die Karpfenmilch sei neutral; bei dem Kochen derselben mit Wasser an der Luft oder in einer Atmosphäre von Kohlensäure erhalte man eine Flüssigkeit von saurer Reaction, die auf Zusatz von Alkohol noch stärker sauer reagire; diese saure Reaction werde durch Milchsäure oder eine dieser sehr ähnlichen Säure hervorgebracht. Die Karpfenmilch enthalte einen mit dem s. g. Fleischextract identischen Körper und ein riechendes Princip, welches nicht zu den fetten flüchtigen Säuren zu gehören scheine. Im Mittel enthalten 100 Theile Karpfenmilch :

(1) Compt. rend. XXXII, 592; Instit. 1851, 131; J. chim. méd. [3] VII, 586; Pharm. Centr. 1851, 784. — (2) J. pharm. [3] XIX, 406. — (3) Jahresber. f. 1850, 557. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 857.

Karpfenmilch.

Wasser	74,806	Oleïn und Margarin	2,120
Albumin, membran- oder drüsenartige Substanz	20,242	Chlorammonium	0,048
Lecithin	1,013	Chlornatrium u. Chlorkalium	0,380
Cerebrin	0,210	Schwefels. u. phosphors. Kali	0,140
Cholesterin	0,160	Phosphors. Kalk u. Magnesia	0,522
		Fleischextract	0,360

Hinsichtlich des Lecithins und des Cerebrins vgl. auch S. 589. In dem bei 220° getrockneten Cerebrin fand Gobley 67,01 pC. Kohlenstoff, 10,75 Wasserstoff, 2,10 Stickstoff, 0,42 Phosphor, 19,72 Sauerstoff.

Die Häringsmilch hat nach Gobley nahezu die Eigenschaften und die Zusammensetzung der Karpfenmilch.

Castoreum. Smegma präputii.

Aus einer schon früher veröffentlichten Untersuchung C. G. Lehmann's (1) über das Castoreum (nach E. Weber die durch die gefäfsreiche Lederhaut des *Praeputium penis* und *clitoridis* abgesonderte Hautsalbe) tragen wir Folgendes nach. Lehmann untersuchte das frische Castoreum mikroscopisch, wo sich Krystalle von schwefels., kohlens. und oxals. Kalk erkennen liefsen. Er behandelte sodann *A* frisches deutsches, *B* geräuchertes russisches, *C* canadisches Castoreum (alle vorher im leeren Raum getrocknet) mit Aether, Alkohol, Wasser und verdünnter Essigsäure; ebenso zur Vergleichung *D Smegma praeputii* vom Pferde und *E* vom Menschen. Er erhielt :

		A	B	C	D	E
Aetherextract		7,4	2,5	8,2	49,9	52,8
Alkoholextract		67,7	64,3	41,3	9,6	7,4
Wasserextract		2,6	1,9	4,8	5,4	6,1
Essigsäure-extract	kohlens. Kalk	14,2	18,5	21,4	5,4	9,7
	eiweifsart. Subst.	2,4	3,4	5,8	2,9	5,6
Epithelium und häutige Theile		5,7	9,4	18,4	26,8	18,5

Die ätherischen Auszüge enthielten verseifbare Fette, Cholesterin und ein nicht verseifbares, in Wasser lösliches oder wenigstens darin sehr fein vertheilbares Fett (Castorin). Der wässerige Auszug des ätherischen Extracts gab mit

(1) Aus d. Berichten d. Gesellsch. d. Wissensch. zu Leipzig f. 1848, Bd. II, Heft 5, 185 in Arch. Pharm. [2] LXVI, 385.

Castoreum. Smegma präputii.

Schwefelsäure und Zucker (Pettenkofer's Gallenprobe) die rothe Färbung (besonders deutlich beim frischen Castoreum). Weiter stimmen nach Lehmann alle diese untersuchten Absonderungen überein in dem Gehalt an einem verseifbaren Fett, an fetts. oder harzs. Alkalien, an einer eiweifsartigen Substanz (die nicht eigentlich Albumin oder Caseïn, aber ein s. g. Proteïnkörper sei, welcher von den durch die Essigsäure aufgelösten Hüllen der Fettkügelchen herrühre), an Hippursäure, Benzoësäure oder Harnsäure, oxals., kohlens. und phosphors. Kalk und Magnesia, endlich an Epithelialgebilden, die in dem Excrete der in die Oberhaut mündenden Drüsen stets vorkommen. Die Unterschiede in dem Smegma der verschiedenen Thiere erklärt er aus der Verschiedenheit der Nahrung. Phenol (1) konnte er im Castoreum nicht nachweisen.

Pereira (2) beobachtete, dafs das vor mehreren Jahren aus amerikanischem Bibergeil bereitete *aqua castorei*, in welchem damals Tröpfchen von *oleum castorei* schwammen, unter Verschwinden dieses Oels den Geruch nach salicyliger Säure angenommen hatte, auch mit Eisenchlorid vorübergehende violette Färbung gab (3).

Hyraceum.

Fikentscher (4) hat das Hyraceum (welches er mit Lehmann für ausgetrockneten Darmkoth des *Hyrax capensis* hält) untersucht. Nach ihm ist darin weder Harnstoff, noch Harnsäure, noch Hippursäure, noch Benzoësäure enthalten, ferner kein Blut noch Hämatin; auch liefs sich Phenol nicht mit Bestimmtheit darin nachweisen. Aber es enthält Chlorammonium, etwas kohlens. Ammoniak, Gallenbestandtheile, und hauptsächlich (etwa 49,5 pC.) ein penetrant-aromatisch riechendes Harz, welches sauer reagirt, in

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 895. — (2) Pharm. J. Trans. XI, 200. — (3) Salicin, durch dessen Zersetzung salicylige Säure entstehen kann, fand Wöhler im Castoreum (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 895). — (4) Das Hyraceum in histor., chem., pharmac. u. therap. Beziehung, Inauguralabhandl., Erlangen 1851; im Ausz. N. Repert. Pharm. I, 100; Jahrb. pr. Pharm. XXIII, 369; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 406.

Hyraceum.

Aether wenig, in Wasser gar nicht, in einem Gemisch von Aether und wässerigem Weingeist ziemlich leicht löslich ist, von Alkalien leicht aufgenommen und aus dieser Lösung durch Säuren wieder abgeschieden wird. Die unorganischen Bestandtheile betragen etwa 31,4 pC., und bestehen aus Thonerde, Magnesia, vielem Kalk, Spuren von Eisen, sodann aus Kieselerde, Sand, Phosphorsäure, Kohlensäure und Schwefelsäure.

Secret der Moschusdrüsen v. Myogale moscovitica.

Ueber das Secret der Moschusdrüsen von *Myogale moscovitica* hat Döpping (1) Mittheilungen gemacht. Dieses Secret hat die Consistenz eines dickflüssigen fetten Oels, riecht stark, der Sumbulwurzel und dem Moschus ähnlich, reagirt neutral; das Mikroscop zeigt darin Bläschen, die in einem Fluidum vertheilt sind. Kali verseift das Fett, ohne die Bläschenhaut zu verändern; Ammoniak bildet mit dem Fett eine Emulsion. Salpetersäure und Salzsäure scheinen die Bläschenhaut zu zerstören. Bei der Destillation des Secrets mit Wasser zeigt das Destillat den Geruch des Secrets in hohem Grade, und auf seiner Oberfläche schwimmt eine reichliche Menge eines farblosen neutralen Oels.

Harn.

Socoloff (2) fand Kreatinin in dem Pferdeharn. Letzterer, welcher alkalisch reagirte, wurde mit Salzsäure neutralisirt, stark eingedampft, mit Salzsäure versetzt; die von der ausgeschiedenen Hippursäure getrennte Flüssigkeit wurde mit Kalkmilch neutralisirt, im Wasserbad fast zur Trockne abgedampft, und der Rückstand wiederholt mit Weingeist ausgekocht. Aus der weingeistigen Flüssigkeit schied sich auf Zusatz einer geringen Menge concentrirter Chlorzinklösung allmälig ein braungelber Niederschlag aus, welcher mit Weingeist ausgewaschen, dann in vielem siedenden Wasser gelöst und mit überschüssigem Bleioxydhydrat gekocht wurde; aus der filtrirten und stark einge-

(1) Petersb. Acad. Bull. IX, 205; Pharm. Centr. 1851, 479. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 243.

Harn. dampften Flüssigkeit schied sich nach einiger Zeit Kreatin in Krystallen aus, entstanden aus der Einwirkung des Bleioxydhydrats auf das Kreatinin-Chlorzink (1). — Auch im Kälberharn fand Socoloff (2) Kreatinin, neben Allantoïn. Der frische Harn, im Wasserbad stark eingedampft und vom gebildeten amorphen Niederschlag heifs abfiltrirt, gab während einiger Tage eine aus viel phosphors. Natron-Ammoniak und Allantoïn bestehende Krystallmasse. Diese wurde einige Zeit mit kaltem Wasser ausgewaschen und der Rückstand umkrystallisirt, wo Krystalle von reinem Allantoïn erhalten wurden. Aus der vom Allantoïn abfiltrirten Mutterlauge wurden durch Weingeist die schwefels. Salze, Schleimsubstanz, der gröfste Theil der phosphors. Salze und viel Farbstoff ausgefällt; die abfiltrirte, noch ziemlich gefärbte Flüssigkeit wurde mittelst Chlorcalcium von dem Rest der Phosphorsäure befreit und mit etwas concentrirter Chlorzinklösung versetzt, wo ein während einiger Tage zunehmender Niederschlag von Kreatinin-Chlorzink entstand, aus welchem durch Kochen mit Wasser und Bleioxydhydrat sich krystallisirtes Kreatin in erheblicher Menge darstellen liefs.

Horsford (3) giebt an, in der Asche von normalem Menschenharn manchmal Spuren von Mangan gefunden zu haben.

Breed (4) hat nach einer ihm von Liebig angegebenen Methode (vgl. analytische Chemie) den Gehalt des normalen Harns an Phosphorsäure untersucht. 1000 Cubikcentimeter Harn (*A* bedeutet den Harn vier verschiedener Personen, *B* den eines Menschen, welcher viel Wasser trank, *C* den eines Menschen, welcher wenig Wasser trank), während 24 Stunden gelassen, enthielten durchschnittlich

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 927 f. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXX, 114; Pharm. Centr. 1852, 286. — (3) Sill. Am. J. [2] XI, 259. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 150; Pharm. Centr. 1851, 489; Sill. Am. J. [2] XIII, 224; Chem. Gaz. 1851, 356; im Ausz. J. pharm. [3] XX, 156.

A 2,317, *B* 2,027, *C* 4,062 Grm. Phosphorsäure; nach dem Schlafe gelassen *A* 2,284, *B* 1,755, *C* 3,599, während des Tages gelassen *A* 2,763, *B* 2,130, *C* 3,979 Grm. Phosphorsäure; vor Tisch gelassen *A* 2,239, *B* 1,743, *C* 3,244, nach Tisch gelassen (mit Ausschlufs der Schlafstunden) *A* 3,745, *B* 2,820, *C* 4,541 Grm. Phosphorsäure.

Ueber die Veränderungen des Gehalts des Harns an schwefels. und phosphors. Salzen bei Krankheiten hat Bence Jones (1) Mittheilungen gemacht, über den Harn bei Pneumonie Redtenbacher (2), über den Harn bei Typhus Tomowitz (3), über den Harn bei verschiedenen Krankheiten Heller (4) und Cottereau (5).

Nach Reynoso ist der Harn bei geminderter Respiration zuckerhaltig, mag nun die Verminderung durch Aetherisirung (6), Arzneimittel (7) (Metallsalze, Aetherarten, Chininsalze, Narcotica) oder Krankheiten (8) (Tuberkulose, Asthma, Epilepsie u. a.) veranlafst sein. In mehreren Krankheiten, bei welchen der Harn nach Reynoso zuckerhaltig sein soll, fand indefs Michéa (9) dies nicht bestätigt, nach Reynoso (10), weil Michéa nicht hinlänglich empfindliche Reactionen angewendet hatte. — Nach E. Robin (11) ist der Harn bei den Krankheiten, wo die Respiration und Verbrennung des Blutes in den Lungen vermindert ist, albuminhaltig.

Ueber blauen Harnfarbstoff hat Virchow (12) Mittheilungen gemacht.

(1) Chem. Gaz. 1851, 159; aus Med. chir. Transactions in Schmidt's Jahrb. der ges. Med. LXXIV, 280. — (2) Zeitschr. d. Gesellsch. d. Aerzte zu Wien, August 1850; Chem. Gaz. 1851, 164; Pharm. Centr. 1851, 687. — (3) Aus Wien. Ztschrft. VII, 10 u. 11, 1851 in Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. LXXIII, 273. — (4) Aus d. allg. med. Centralzeitung in Arch. Pharm. [2] LXVI, 186. — (5) J. chim. méd. [3] VII, 4. — (6) Compt. rend. XXXIII, 416; Instit. 1851, 338. — (7) Compt. rend. XXXIII, 520; Instit. 1851, 363. — (8) Compt. rend. XXXIII, 606. — (9) Compt. rend. XXXIII, 669. — (10) Compt. rend. XXXIV, 18; Instit. 1852, 2. — (11) Compt. rend. XXXIII, 698. — (12) Verhandl. der phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg II, 303.

Blasensteine.

Göbel d. ä. (1) hat Einiges über eine von ihm für harnige Säure (Marcet's Xanthicoxyd) gehaltne Säure (2) mitgetheilt, welche er in Concretionen auffand, die theils als menschlicher Harnstein, theils als orientalische Bezoare bezeichnet waren. Den Kern des ersteren bildete ein verseifbares festes Fett; Cholesterin, Lithofellinsäure und Harnsäure liefsen sich weder in dem Kern noch sonst wo in der Concretion auffinden. In Beziehung auf das Vorkommen jener organischen Säure und ihre Reinigung durch Auflösen in Kaliflüssigkeit und Abscheiden durch kohlens. Gas machte Göbel folgende Wahrnehmungen. Die s. g. orientalischen Bezoare waren mit einem grünlich-braunen Farbstoff durchdrungen, der sich in Kaliflüssigkeit löste und daraus durch Säuren wieder abgeschieden wurde; in der menschlichen Concretion war weniger Farbstoff enthalten, der aus der Kalilösung durch Kohlensäure nur theilweise wieder abgeschieden wurde. In Salpetersäure von 1,13 bis 1,35 spec. Gew. löste sich die Concretionsmasse wie die gereinigte Substanz mit gelber oder grünlich-brauner Farbe auf; nach Verdünnung mit Wasser war die Lösung gelb und beim Verdampfen im Wasserbad blieb eine gelbe, an der Luft Feuchtigkeit anziehende Masse. Rauchende Salpetersäure löste die Concretion oder reine Substanz zu rothbrauner Flüssigkeit, welche Wasser mit der dem Murexid eigenthümlichen rothen Farbe färbte; die Färbung wurde bald bräunlich und dann gelb. Das Kalisalz jener organischen Säure giebt mit Eisenchlorür- und Eisenchloridlösung schwarze Färbung, dieselbe und schwarzen Niederschlag mit salpeters. Silberoxyd. Die Salze jener Säure sind leicht zersetzbar; die mit Kali und Natron werden schon beim Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur schwarz; das Silbersalz enthält nach dem Trocknen metallisches Silber beigemengt; das Barytsalz ist ein krystallinisches gelbes Pulver. Die fragliche Säure selbst erscheint in mikroscopischen farblosen Säulchen.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 83; im Ausz. J. pharm. [3] XX, 312. — (2) Nach einer im Bericht für 1852 zu besprechenden Mittheilung von Göbel d. j. ist diese Säure unzweifelhaft Ellagsäure (Bezoarsäure).

Harnröhrenstein.

Einen Harnröhrenstein eines Schweins fand Schlofsberger (1) gröfstentheils aus einer krystallinischen Masse bestehend, welche mit einer matten erdig aussehenden Rinde umgeben war. Die krystallinische Masse bräunte sich vor dem Löthrohr stark und erlitt dabei Schmelzung; die Analyse ergab darin: 45,95 pC. Wasser (bei 300° ausgetrieben), 0,60 organische Materie (Glühverlust), 23,12 Kalk, 30,33 Phosphorsäure und Verlust.

Xantho-Cystin.

A. Chevallier und Lassaigne (2) haben Einiges über eine Substanz mitgetheilt, die in kleinen weifslichen Körnern auf der Schleimhaut der Verdauungsorgane, der Leber u. a. einer an Entzündung jener Schleimhäute Verstorbenen 2 Monate nach der Beerdigung gefunden wurde. Sie glauben an dieser Substanz Aehnlichkeit mit dem Cystin und dem Xanthin zu finden, und nennen sie *Cystinoid-Tuberkeln* oder auch *Xantho-Cystin*.

Galle; Gallensteine.

Riegel (3) fand in einem Gallenstein 3,60 pC. in Wasser lösliche Stoffe, 80,50 Cholesterin, 2,50 verseifbares Fett, 3,85 Choloïdinsäure u. a., 5,40 Gallenschleim, 2,25 phosphors. Kalk nebst Spuren eines organisch-sauren Kalksalzes (Verlust 1,90 pC.).

Heintz (4) hat den in den Gallensteinen enthaltenen Farbstoff untersucht. Er fand Bramson's (5) Angabe gegründet, dafs die Asche der bei Erschöpfung von Gallensteinen mit Alkohol und Aether zurückbleibenden braunen Substanz viel kohlens. Kalk enthält (er fand aufserdem phosphors. Kalk, wenig schwefels. Kalk und Spuren von Eisen darin); er tritt der Ansicht desselben bei, dafs der braune Farbstoff in den Gallensteinen an Kalk chemisch gebunden enthalten sei, und führt zur Bestätigung dieser Ansicht an, dafs das verkohlte Gallenbraun mit Säuren

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 108; Archiv f. physiol. Heilk., X. Jahrg., 516. — (2) J. chim. méd. [3] VII, 208; Pharm. Centr. 1851, 717. — (3) Jahrb. pr. Pharm. XXIII, 13. — (4) Pogg. Ann. LXXXIV, 106; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1851, 402; Instit. 1852, 14. — (5) Zeitschr. f. rationelle Med. IV, 193.

Galle; Gallensteine.

mehr Kohlensäure entwickelt, als das unverkohlte. Den braunen Farbstoff stellte Heintz im reinen Zustand (vielleicht nur mit etwas grünem Gallenfarbstoff, Biliverdin, vermischt) so dar, dafs er die braune, mit Alkohol und mit Aether vollständig ausgezogene Substanz in einer Atmosphäre von Wasserstoff in einer Lösung von kohlens. Natron löste, dann die Flüssigkeit durch den Strom von Wasserstoffgas in einem besonders dazu vorgerichteten Apparat auf ein Filter trieb, welches sich gleichfalls unter einer nur Wasserstoffgas enthaltenden Glocke befand; das Filtrat flofs in Salzsäure, in welcher ein brauner Niederschlag entstand, der die Eigenschaften des Gallenbrauns, namentlich den Farbenwandel durch grün, blau, roth und gelb bei Behandlung seiner Lösung mit Salpetersäure, die etwas salpetrige Säure enthält, in ausgezeichnetem Grade besafs. Das reine Gallenbraun, *Biliphäin*, wird in der Hitze ohne zu schmelzen zersetzt, löst sich schwer in siedendem, gar nicht in kalkhaltigem Wasser; in siedendem Alkohol löst es sich etwas leichter mit dunkelbrauner Färbung, die Lösung wird an der Luft allmälig grün; in kochender verdünnter Salzsäure löst es sich wenig mit blauer Färbung; in kaustischen und kohlens. Alkalien löst es sich mit gelber oder gelbbrauner Färbung. Aus verschiedenen Gallensteinen dargestellt zeigte es dieselbe Zusammensetzung, entsprechend der Formel $C_{32}H_{15}N_2O_9$ (bei 130° getrocknet). Die Substanz, welche aus dem Gallenbraun entsteht, wenn seine Lösung in kohlens. Natron so lange der Luft ausgesetzt bleibt, als sie Sauerstoff absorbirt, und welche aus dieser nun schön dunkelgrün gewordenen Lösung durch Salzsäure als dunkelgrüner flockiger Niederschlag gefällt wird, hat die Zusammensetzung $C_{16}H_9NO_5$; Heintz hält sie im Wesentlichen für identisch mit dem von Berzelius dargestellten *Biliverdin*.

Ueber das Vorkommen des *Bilifulvins*, eines krystallinischen Farbstoffs in der Galle, hat Virchow (1) Mitthei-

(1) Verhandl. der phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg I, Nr. 19 u. 20; Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 363.

lungen gemacht, bezüglich deren wir auf das Original verweisen müssen.

Flüssigkeit eines Balgkropfs.

Die Flüssigkeit eines Balgkropfs fand Schlofsberger (1) dickflüssig, etwas fadenziehend, braunröthlich, schwach alkalisch reagirend; sie enthielt viele glänzende Kryställchen von Cholesterin, auch Blutkörperchen, Fetttropfen u. a. Die Flüssigkeit ergab 87,50 pC. Wasser, 1,63 Cholesterin, Fett und in Aether löslichen Farbstoff, 0,85 in Wasser lösliche Extractivstoffe und Salze, 0,92 feuerbeständige Salze (in der mit Alkohol und Wasser ausgezogenen Masse), 9,10 eiweifsartige Substanzen (aus der Differenz berechnet). — In der durch Punction entleerten hydrocephalischen Flüssigkeit von einem einjährigen Kind fand Schlofsberger (2) 99,07 pC. Wasser, 0,30 Eiweifs, 0,02 Extractivstoffe, 0,61 Salze (hauptsächlich Chlornatrium und phosphors. Salze); in der später bei der Section gesammelten 98,28 pC. Wasser, 0,65 Eiweifs, 0,32 Extractivstoffe, 0,75 fixe Salze. — In Flüssigkeit, welche durch Paracentese bei Bauchwassersucht erhalten war, fand Breed (3) in 3105 Cubiccentim. Flüssigkeit 4,648 Grm. Phosphorsäure; der von dem Patienten in 24 Stunden gelassene Harn enthielt nur 1,2 Grm. Phosphorsäure.

Hydrocephalische Flüssigkeit.

Bauchwassersucht-Flüssigkeit.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 105; Pharm. Centr. 1851, 952. — (2) Archiv f. physiol. Heilk., X. Jahrg., 518. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 152.

Analytische Chemie.

Qualitative Analyse mittelst Metallreduction.

N. W. Fischer (1) hat die Umrisse eines Verfahrens zur qualitativen Analyse beschrieben, welches — nur auf eine bestimmte Anzahl von Metalloxyden sich beschränkend — auf der Fähigkeit einer Gruppe von Metallen (der reducirenden) beruht, eine andere Gruppe (die reducirbaren, auf welche allein sich die qualitative Ermittelung beschränkt) aus ihren Salzlösungen im metallischen Zustande niederzuschlagen; im Wesentlichen geht also das Verfahren von der electrochemischen Reihe aus. Nach Fischer's Versuchen besteht die Reihe der reducirbaren Metalle aus: Gold, Platin, Palladium, Silber, Quecksilber, Antimon, Kupfer, Wismuth, Zinn, Blei und Cadmium; und die Reihe der reducirenden Metalle aus: Zink, Cadmium, Eisen, Zinn, Blei, Kobalt, Wismuth, Nickel, Antimon, Quecksilber, Silber und Palladium. — Zur Ausführung des Verfahrens bringt man zunächst einige Tropfen der zu prüfenden Auflösung mit Zink (als dem Metall, welches alle der ersten Reihe reducirt) in Berührung; findet Reduction statt, so wird ein anderer Theil der Einwirkung des Cadmiums und bei erfolgender Reduction der des Eisens ausgesetzt, bis das an-

(1) Aus dem 28. Jahresber. d. schles. Gesellsch. f. vaterl. Cultur in J. pr. Chem. LIV, 347; Pharm. Centr. 1852, 203.

Qualitative Analyse mittelst Metallreduction.

gewandte reducirende Metall wirkungslos ist, wodurch die Abwesenheit bestimmter Metalle dargethan wird. So wird durch Palladium, wenn es keine Reduction bewirkt, die Abwesenheit von Gold und Platin, durch Silber zugleich die von Palladium, und endlich durch Cadmium, wenn es nicht wirkt, die Abwesenheit aller anderen Metalle aufser Cadmium selbst dargethan, vorausgesetzt, dafs durch Zink Reduction stattfand. Zur speciellen Erkennung der einzelnen Metalle bedarf man einer Anzahl von Metallen aus der Reihe der reducirbaren und der reducirenden in Form von Platten und einer Anzahl von reducirenden Metallen in Form von Stäbchen; Platten sowie Stäbchen sind durch ein Charnier beweglich mit einander verbunden, in der Art wie die Probirnadeln für die Silberprobe. Indem man auf die Metallfläche des nicht reducirenden Metalls die Auflösung bringt und dann das Stäbchen eintaucht, so dafs es die Platte berührt, bildet sich eine Kette, wodurch einerseits die Reduction beschleunigt und andererseits dieselbe characteristischer wird, so dafs das reducirte Metall sicherer erkannt werden kann, sofern es sich jetzt an dem nicht reducirenden (negativen) Metall anlegt. Die Wahl der beiden Metalle zur Kette bestimmt die Natur des aus der Auflösung zu reducirenden Metalls; ist letzteres ein weifses oder graues, so wendet man als negatives ein gefärbtes (Gold oder Kupfer) an; ist es ein gefärbtes, so nimmt man vortheilhaft ein weifses (Platin oder Silber). In Betreff der Ausführung des speciellen Verfahrens — welches sich wohl keiner allgemeineren Anwendung erfreuen dürfte — müssen wir auf die Abhandlung verweisen. Einzelne Fälle, wo das von Fischer empfohlene Princip mit Vortheil angewendet werden kann und zum Theil auch schon angewendet worden ist, sind folgende. Zur Prüfung von Silbersalpeter auf Kupfer bringt man einige Tropfen auf eine Platinplatte und stellt ein Eisenstäbchen hinein, wo das Platin bei der Anwesenheit der kleinsten Menge Kupfer mit der characteristischen rothen Farbe dieses Metalls über-

Qualitative Analyse mittelst Metallreduction.

zogen wird. Spuren von Quecksilber findet man in dem Silbersalz durch Anwendung der Eisengoldkette, und umgekehrt findet man das Silber im salpeters. Quecksilber, wenn man einige Tropfen der Auflösung auf eine auf Goldblech befindliche Quecksilberfläche bringt und dann die Stelle des Goldblechs vom Quecksilber entblöfst. — Kupfer findet man in Blei- und Eisensalzen durch Eisen und Platin.

Mineralanalyse.

Th. Scheerer (1) hat die von ihm bei Analysen von Mineralien, insbesondere von wasserhaltigen Magnesiasilicaten, in Anwendung gebrachten Vorsichtsmafsregeln und Apparate zur genaueren Bestimmung des hygroscopischen und des chemisch gebundenen Wassers, der Kohlensäure und Kieselsäure, sowie zur Trennung des Eisenoxyds vom Eisenoxydul beschrieben. Er fand, dafs das chemisch gebundene Wasser von Talken, Specksteinen, Nephriten und verwandten Mineralien erst in der Rothgluth zu entweichen beginnt, und nur in der, über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzug nicht zu erreichenden, Gelbgluth vollständig ausgetrieben wird; beim Meerschaum entweicht dagegen das chemisch gebundene Wasser in einer geringeren Hitze (schon bei 100°). In Betreff der Apparate zur Bestimmung der Kohlensäure und zum Trocknen der Mineralsubstanzen verweisen wir auf die Abhandlung. Zur genauen Bestimmung der Kieselerde empfiehlt Scheerer, die nach dem Schmelzen mit kohlens. Natron, Zersetzen mit Salpetersalzsäure, Verdampfen im Wasserbade und Befeuchten mit Salzsäure mit Wasser wieder aufgeweichte Masse zur vollkommenen Klärung mehrere Tage stehen zu lassen und die Kieselerde durch Decanthiren auszuwaschen, so dafs sie zuletzt fast ausgesüfst aufs Filtrum komme. Das Aussüfsen geschieht nur so lange, bis eine Probe des Waschwassers mit Silbersolution durchaus keine Reaction mehr zeigt, da die Kieselerde von reinem Wasser etwas gelöst wird. Die Kieselerde

(1) In der S. 19 unter (3) angef. Abhandl.

Mineral-Analyse.

verliere beim Glühen über einer Spirituslampe ihren Wassergehalt nicht vollständig, sondern erst in der Gelbgluth, was einen Fehler von ½ bis ¼ pC. veranlassen könne; stets müsse sie nochmals mit Flufssäure behandelt werden, um kleine Mengen von Basen (Eisenoxyd und Magnesia) daraus abzuscheiden. Die in dem Filtrat noch enthaltene Kieselerde wird aus der verdampften und nahezu mit Ammoniak gesättigten Lösung, nebst Eisenoxyd und Thonerde, mit kohlens. Ammoniak ausgefällt, der ausgewaschene Niederschlag auf dem Filtrum mit Salzsäure übergossen, aus der verdampften Flüssigkeit wie gewöhnlich abgeschieden und auf demselben Filtrum wie der durch kohlens. Ammoniak erhaltene Niederschlag abfiltrirt. — Die von der Kieselerde befreite saure Auflösung, welche Eisenoxyd, Thonerde, nebst kleinen Mengen von Magnesia und mitunter auch Kalk enthält, wird wie gewöhnlich mit zweifach-kohlens. Natron gefällt, und die salzs. Lösung des ausgewaschenen Niederschlags in einer Silberschale mit schwefligs. Natron und dann mit Kalilauge erhitzt. Die Thonerde wird aus dem (neutralisirten) Filtrat mit Schwefelammonium ausgefällt, und die salpetersalzs. Lösung des Eisenoxyduloxyds von dem Magnesiagehalt durch annäherndes Sättigen mit Ammoniak und Kochen mit essigs. Ammoniak getrennt. — Zur Trennung des Eisenoxyds und Eisenoxyduls erhitzt Scheerer das feingeriebene Mineral in einer sorgfältig hergestellten Kohlensäureatmosphäre mit ausgekochter concentrirter Schwefelsäure bis zum Siedepunkt der letzteren, läfst etwas erkalten und fügt nun Stücke von Eis zu, bis zur gehörigen Verdünnung. Man sättigt nun annähernd mit kohlens. Ammoniak und kocht (unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure) die Flüssigkeit längere Zeit mit sehr fein geriebenem reinem Magnesit, wodurch alles Eisenoxyd gefällt wird. Kohlens. Kalk, Magnesia alba, gebrannte oder zweifach-kohlens. Magnesia vermögen in dieser Hinsicht den Magnesit nicht zu ersetzen. Die eisenoxydulhaltige Lösung wird vom Niederschlag durch Decanthiren mit-

telst eines Hebers bei Luftabschlufs abgehoben und ausgewaschen.

Gas-Mineralanalyse.

Chenot (1) hegt die kühne Idee, das jetzige System der Mineral-Analyse (z. B. Aufschliefsung mit Alkalien) durch die Anwendung von Gasen verdrängen zu können. Als Beispiel führt er an, dafs in einem Bisilicat von Eisen oder Kupfer der Sauerstoff der Oxyde durch Reduction mittelst Wasserstoff aus dem erhaltenen Wasser bestimmt werden könne, und dafs dabei ein etwaiger Schwefel-, Arsen- oder Phosphorgehalt durch den Ueberschufs des Gases mit fortgerissen oder in Wasser löslich werde. Diefs wäre eine allgemeine Methode für Fälle, die selten oder nie vorkommen; in der Mehrzahl der Fälle ist sie gar nicht anwendbar und wo sie etwa anwendbar wäre, ist ihre Zuverlässigkeit noch zu erweisen.

Brame (2) empfiehlt die successive Anwendung von verschiedenen Gasen oder Dämpfen zu qualitativen Reactionen; die von ihm gewählten Beispiele bieten indessen wenig Neues. Zur Nachweisung von Arsen in dünnen Schichten z. B. Dämpfe von rauchender Salpetersäure, dann Schwefelwasserstoff; für Antimon Chlor, dann Schwefelwasserstoff und zuletzt wieder Chlor; für Spuren von Quecksilber Dämpfe von Jod u. s. w.

Analyse mittelst Schwefelkalium.

P. G. Schenzl (3) schlägt vor, zur Trennung von Arsen oder Antimon von anderen Metallen (deren Schwefelverbindungen in Schwefelkalium unlöslich sind) das gepulverte Mineral in einem leicht verschlossenen Gefäfse mit Einfach-Schwefelkalium zu digeriren, wo alles Arsen und Antimon, bei gleichzeitiger Aufschliefsung des Minerals, aufgelöst werde. Ein ähnliches Verfahren (mit Schwefelammonium) zur Prüfung auf Arsen u. s. w. ist schon früher von R. D. Thomson (4) angegeben worden.

(1) Compt. rend. XXXII, 93. — (2) Instit. 1851, 421. — (3) Jahrb. der k. k. geolog. Reichsanstalt, I. Jahrg. (1850) 346. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 965.

Kohlensäure.

Zur quantitativen Bestimmung von Kohlensäure haben Jacquelain (1), Deville (2) und Th. Scheerer (3) Apparate beschrieben; J. A. Phillips (4) einen solchen, welcher die gleichzeitige Bestimmung von Kohlensäure, Wasser und Bleioxyd im Bleiweifs gestattet.

Phosphor.

J. E. Schacht (5) theilt seine Erfahrungen bei Untersuchungen auf Phosphorvergiftung mit. Man kann danach annehmen, dafs die verdächtigen Materien Phosphor in Substanz enthalten, wenn sie beim Erwärmen im Dunkeln Phosphorflämmchen zeigen und wenn es entweder gelingt, den Phosphor daraus auf mechanischem Wege abzuscheiden, oder wenn das wässerige Destillat, nach geeigneter Behandlung mit Salpetersäure, die Reactionen der Phosphorsäure zeigt.

Phosphorsäure.

J. B. Bunce (6) theilt einige Versuche mit, wonach Phosphorsäure beim Verdampfen in saurer Auflösung mit den Wasserdämpfen verflüchtigt werde. Bei mehreren quantitativ ausgeführten Bestimmungen erhielt er in dieser Weise einen Verlust an Phosphorsäure, der mehr als die Hälfte der angewendeten Quantität betrug. Bunce will hierin eine Bestätigung einer Angabe von H. Rose finden, der indessen in Betreff einer solchen Verflüchtigung nur erwähnt (7), dafs sie bei zu starkem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure und namentlich bis zum Verdampfen der letzteren stattfinden könne. Andernfalls erhalte man die ganze Menge der Phosphorsäure.

A. Reynoso (8) schlägt zur Bestimmung der Phosphorsäure — insbesondere in Bodenarten und Pflanzenaschen — das folgende Verfahren vor, das sich auf die

(1) In der S. 300 angef. Abhandl. — (2) In der S. 309 angef. Abhandl. — (3) In der S. 19 unter (3) angef. Abhandl. — (4) In der S. 357 angef. Abhandl. — (5) Arch. Pharm. [2] LXVI, 165. — (6) Sill. Am. J. [2] XI, 403; Chem. Gaz. 1851, 215. — (7) Ausführl. Handb. d. anal. Chem. II, 508. — (8) Compt. rend. XXXIII, 385; Instit. 1851, 323; Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 320; J. pr. Chem. LIV, 261; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 354.

Phosphorsäure.

von ihm beobachtete Unlöslichkeit des phosphors. Zinnoxyds in Salpetersäure gründet. Man erhitzt eine bestimmte Menge von reinem Zinn (oder auch von käuflichem, wenn man die Menge des daraus entstehenden Zinnoxyds kennt) mit der phosphors. Verbindung und überschüssiger Salpetersäure zum Sieden, filtrirt, wenn alles Zinn in Oxyd verwandelt ist, und wägt den ausgewaschenen und gelinde geglühten Niederschlag. Was er mehr wiegt, als die zu erhaltende Menge von Zinnoxyd, ist Phosphorsäure. — Zur Vermeidung einer Reduction des Oxyds beim Glühen des Niederschlags fügt man dem letzteren nach dem Verbrennen des Filters einige Tropfen Salpetersäure zu und läfst die Spiritusflamme nur auf den Boden des Tiegels einwirken; auch ist die hygroscopische Eigenschaft des phosphors. Zinnoxyds zu berücksichtigen.

Reynoso belegt die Anwendbarkeit dieses Verfahrens durch einige Versuche mit gewogenen Mengen von phosphors. Natron, welche indessen nur in einem Fall ein vorwurfsfreies Resultat gaben; in 2 anderen Fällen fand (bei etwa 200 Milligr. Phosphorsäure) ein Verlust von 6 bis 8 pC. statt. — Es wird zwar (1) die Anwendbarkeit dieses Verfahrens, insbesondere bei Analysen von Aschen, in Zweifel gezogen, C. A. Joy (2) berichtet dagegen (1852), bei der Untersuchung eines Narwall-Zahns mittelst Zinn Resultate erhalten zu haben, die mit den durch Fällung mittelst Magnesia erhaltenen sehr nahe übereinstimmten. Auch im Laboratorium zu Giefsen ergab das Reynoso'sche Verfahren befriedigende Resultate.

H. Struve (3) theilt folgende Einzelnheiten mit über die von ihm und Svanberg (4) empfohlene Benutzung des molybdäns. Ammoniaks als Reagens auf Phosphorsäure. Wenn die auf Phosphorsäure zu prüfende Substanz in Wasser oder in Salzsäure löslich ist, so löst man sie in der kleinsten Menge derselben, fügt einen Ueberschufs einer

(1) Arch. Pharm. [2] LXX, 184. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 366. — (3) J. pr. Chem. LIV, 288; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 351. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 945.

Phosphorsäure.

gesättigten Lösung von molybdäns. Ammoniak hinzu und darauf überschüssige Salzsäure, bis der anfangs entstehende weifse Niederschlag wieder verschwunden ist. Bei Gegenwart von Phosphorsäure entsteht entweder sogleich oder nach einigen Augenblicken ein gelber Niederschlag (über seine Zusammensetzung vgl. S. 349), der in Säuren fast ganz unlöslich ist. Entsteht keine Fällung, sondern nur gelbe Färbung, so beweist dies schon sicher die Anwesenheit von Spuren der Phosphorsäure; der gelbe Niederschlag bildet sich sodann beim Concentriren der Flüssigkeit. — In Säuren unlösliche Substanzen, wie Silicate, werden mit kohlens. Natronkali geschmolzen und die Lösung, nach Abscheidung der Kieselerde, wie oben auf Phosphorsäure geprüft. Sicherer tritt die Reaction ein, wenn man, bei einem etwaigen Gehalt an Thonerde oder an Thonerde und Eisenoxyd, diese Oxyde mit Ammoniak fällt und diesen Niederschlag sodann der Prüfung auf Phosphorsäure unterwirft. Die Gegenwart von Eisenoxyd verhindert die Reaction nicht. Fehlt die Thonerde, so fügt man eine Thonerdelösung zu, die man jedoch vorher untersucht hat, ob sie frei von Phosphorsäure ist. Käuflicher Alaun enthält stets etwas Phosphorsäure und darf defshalb nicht hierzu verwendet werden. — Die Empfindlichkeit der beschriebenen Reaction wird durch Anwendung von Essigsäure noch erhöht. Man löst die zu prüfende Substanz in wenig Salzsäure, fügt molybdäns. Ammoniak und dann einen Ueberschufs von Essigsäure zu, wo bei Anwesenheit von Phosphorsäure sogleich eine dunkelgelbe Färbung eintritt; auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure bildet sich sodann fast augenblicklich der gelbe Niederschlag. Ist nur so wenig Phosphorsäure vorhanden, dafs nach dem Zusatz von Essigsäure und Salzsäure keine gelbliche Färbung eintritt, so erscheint diese dennoch beim Erwärmen, verschwindet aber wieder beim Erkalten. — Struve fand ebenfalls, wie H. Rose, dafs nur die gewöhnliche Phosphorsäure, und nicht Pyro- oder Metaphosphorsäure, mit molybdäns. Am-

Phosphorsäure.

moniak obige Reaction gebe, jedoch gehe die Umwandlung der letzteren Phosphorsäuren in die gewöhnliche bei dem angegebenen Verfahren schon in der Kälte so rasch vor sich, dafs die Erscheinung stets nach einigen Minuten eintrete.

Sonnenschein (1) benützt das Verhalten der Molybdänsäure zur gewöhnlichen Phosphorsäure zur quantitativen Bestimmung der letzteren. Man versetzt die in Salpetersäure gelöste phosphors. Verbindung mit soviel einer (in gröfserer Menge vorräthigen) Lösung von 1 Theil Molybdänsäure, 8 Theilen Ammoniak und 20 Theilen Salpetersäure, dafs die Menge der Molybdänsäure etwa das 30fache der vorhandenen Phosphorsäure beträgt. Der gelbe Niederschlag wird, nach mehrstündiger Digestion in gelinder Wärme, abfiltrirt, und mit derselben Lösung, durch welche die Fällung geschah, ausgewaschen. Er wird dann auf dem Filter in Ammoniak gelöst, und mit einem Magnesiasalz die Phosphorsäure ausgefällt. Sonnenschein hat nach diesem Verfahren im Wawellit, in einfachen und gemengten phosphors. Salzen von bekannter Zusammensetzung die Phosphorsäure mit grofser Genauigkeit bestimmt.

Ullgren (2) giebt an, er habe zur Bestimmung von Phosphorsäure bei Analysen von metallischem Eisen oder von Eisenerzen nach den folgenden beiden Methoden befriedigendere Resultate erhalten, als nach anderen Bestimmungsweisen. 1) Die salpeters. Lösung des Eisens wird, unter Zusatz von etwas Salzsäure, zum Syrup verdampft und nach dem Verdünnen, unter Umrühren, in eine Lösung von Einfach-Schwefelkalium und kiesels. Kali gegossen, wovon das erstere mehr betragen mufs, als zur Fällung des Eisens erforderlich ist (auf 1 Grm. Eisen etwa 5 Grm. Schwefelkalium und 1 Grm. kiesels. Kali). Der Niederschlag enthält, neben kiesels. Magnesia, Kalk und Thonerde, die

(1) In der S. 849 angef. Abhandl. — (2) Aus Oefversigt af K. Vetensk. Akad. Förhandl. 1850, III, 61 in J. pr. Chem. LIII, 88; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 352; Pharm. Centr. 1851, 801; J. pharm. [3] XX, 304.

Phosphorsäure.

etwa vorhandenen electropositiven Metalle als Schwefelmetalle, die Lösung phosphors. Kali, neben den Schwefelsalzen der electronegativen Metalle. Zur Ausfällung der letzteren vermischt man die anfangs klar, dann grünlich trübe ablaufende Flüssigkeit mit frischgefälltem, noch feuchtem kohlens. Bleioxyd, und wascht den Niederschlag auf dem Filtrum mit Wasser, dem man $\frac{1}{10}$ seines Volums einer ziemlich concentrirten Lösung von kohlens. Ammoniak nebst freiem Ammoniak zugesetzt hat. Die Lösung verdampft man fast zur Trockne, befeuchtet die Masse mit Salzsäure, verdünnt mit Wasser und filtrirt zuletzt die eine Stunde lang erwärmte Flüssigkeit von der Kieselerde ab. Das Filtrat enthält die Phosphorsäure und meistens Spuren eines dem Eisen ähnlichen Metalls; es wird mit Weinsäure vermischt und die Phosphorsäure wie gewöhnlich mit einem Magnesiasalz ausgefällt. Bei der Ausführung dieses Verfahrens hat man hauptsächlich darauf zu achten, dafs die Eisenlösung möglichst neutral und während der Fällung stets ein Ueberschufs von Schwefelkalium und kiesels. Kali vorhanden ist. — 2) Die zweite Methode beruht darauf, dafs kleine Mengen von phosphors. Ammoniak-Magnesia in weins. Eisenoxyd-Ammoniak gelöst bleiben, in Ferrocyankalium aber nicht. Zu einer Auflösung von 1 Grm. des zu untersuchenden Eisens in Salpetersalzsäure fügt man zuerst 8 Grm. Weinsäure (in concentrirter Lösung), sodann hinreichend schwefels. Magnesia und einen grofsen Ueberschufs von Ammoniak, und zuletzt eine concentrirte Lösung von 14 Grm. Cyankalium. Der tiefrothen Flüssigkeit mischt man nun vorsichtig so lange concentrirte Schwefelkaliumlösung zu, bis die anfangs hellgelbe Farbe derselben wieder dunkel geworden ist. Nach einigen Stunden hat sich in dem bedeckten Gefäfs ein hellgelber Niederschlag abgesetzt, der neben etwas Schwefel sämmtliche Phosphorsäure an Magnesia und Ammoniak gebunden enthält. Er wird mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen, getrocknet, bis zum Verbrennen des Schwefels erhitzt und im Platintiegel mit kohlens.

Phosphorsäure.

Natronkali geschmolzen. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgekocht, filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure stark angesäuert und zur Umwandlung der Pyrophosphorsäure in gewöhnliche etwas verdampft, worauf man, nach Zusatz von etwas Weinsäure und überschüssigem Ammoniak, die Phosphorsäure mit einem Magnesiasalz ausfällt. — Enthält die Eisenlösung Kalk, so verfährt man zuerst wie oben angegeben, setzt aber dann statt des Magnesiasalzes Chlorcalcium zu, um alle Phosphorsäure an Kalk zu binden. Den phosphors. Kalk zersetzt man mit Schwefelsäure, fällt den Gyps mit Alkohol und darauf das ammoniakalische, mit etwas Weinsäure versetzte Filtrat mit einem Magnesiasalz. — Das verwendete Cyankalium ist auf einen Gehalt an Phosphorsäure zu prüfen.

D. Breed (1) bestimmt den Phosphorsäuregehalt des Harns — nach einer ihm von Liebig angegebenen Methode — mittelst einer möglichst neutralen, chlorürfreien und titrirten Auflösung von Eisenchlorid, die man so lange zufügt, bis eine filtrirte Probe der Mischung mit Ferrocyankalium blaue Färbung giebt. — Zur Darstellung der titrirten Flüssigkeit löst man 15,556 Grm. reines Eisen in Salzsäure, unter Zusatz von Salpetersäure, verjagt im Wasserbade den Säureüberschufs und löfst in 2000 CC. Wasser. 1 CC. dieser Lösung entspricht 10 Milligr. Phosphorsäure. Der Harn (etwa 100 CC.) wird mit essigs. Natron und Essigsäure und dann mit der Eisenchloridlösung versetzt, bis ein an einem Glasstab hängender Tropfen des Harns auf einem mit Ferrocyankalium getränkten und noch mit einem Filtrirpapier bedeckten Papier einen blauen Fleck verursacht.

P. Kremers (2) giebt an, dafs bei Bestimmungen der Phosphorsäure mittelst Magnesiasalzen in denjenigen Fällen leicht ein Ueberschufs erhalten werden könne, wo die Fällung mit einem gröfseren Ueberschufs des Magnesiasalzes vor-

(1) In der S. 602 angef. Abhandl. — (2) Pogg. Ann. LXXXIV, 77.

genommen worden sei, sofern durch Flächenanziehung ein Theil des Fällungsmittels mit niedergerissen werde. In dem von Kremers als Beleg hierfür mitgetheilten Versuch kann indessen ebensogut der Mangel an einer hinreichenden Menge Salmiak die Ursache des erhaltenen Ueberschusses gewesen sein, da die Auflösung des phosphors. Salzes nicht mit einer Mischung von Magnesiasalz, Salmiak und Ammoniak, sondern zuerst mit Salmiak und Ammoniak und alsdann erst mit dem Magnesiasalz vermischt wurde. — Zum Auswaschen der phosphors. Ammoniak-Magnesia ist, nach Kremers, eine Mischung von 3 Theilen Wasser und 1 Theil Ammoniak von 0,96 spec. Gew. am geeignetsten, da in anderen Mischungen der Niederschlag ein wenig löslich sei.

Phosphorsäure.

Zur qualitativen Nachweisung von Schwefel vor dem Löthrohr benutzt J. W. Bailey (1) das Verhalten des Playfair'schen Nitroprussidnatriums (2) zu löslichen Schwefelmetallen. Man erhitzt die zu prüfende Substanz mit Soda in der Reductionsflamme, und bringt die geschmolzene Masse in einen Tropfen einer Auflösung von Nitroprussidnatrium, wo die prachtvolle Purpurfarbe auftritt. Oder man befeuchtet, nach Dana (3), die geschmolzene Masse auf einem Uhrglas mit einem Tropfen Wasser und fügt ein Körnchen Nitroprussidnatrium zu. Bei schwefelhaltigen organischen Verbindungen setzt Dana der Soda noch etwas Stärkmehl zu.

Schwefel.

Leitet man, nach Grange (4), einige Blasen (salpetersäurefreier) Untersalpetersäure in eine reine Bromkaliumlösung, so tritt keine Aenderung ein; ist aber ein Jodmetall beigemengt, so färbt das abgeschiedene Jod den

Jod.

(1) Sill. Am. J. [2] XI, 351; Chem. Gaz. 1851, 379; Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 180. — (2) Jahresber. f. 1849, 299. — (3) Sill. Am. J. [2] XII, 394; Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 180. — (4) Compt. rend. XXXIII, 627; Instit. 1851, 85; J. pharm. [3] XIX, 425; Arch. ph. nat. XIX, 57; J. pr. Chem. LV, 167; Pharm. Centr. 1851, 698; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 355.

Jod. Stärkekleister oder Chloroform, welches damit geschüttelt wird. Enthält die Flüssigkeit nur 5 Milliontheile Jodkalium, so entsteht eine röthliche, bei ein Hunderttausendtheil eine lebhaft blaue Färbung. Salpetrigs. Kali und Salzsäure leisten dasselbe. Da Chlor- und Brommetalle hierdurch nicht zersetzt werden, so giebt Grange zur quantitativen Trennung von Chlor, Brom und Jod an, man solle das Jod zuerst durch Untersalpetersäure isoliren und dann, nach Rabourdin (1), mittelst Chloroform ausziehen; man scheidet sodann das Brom durch einen geringen Ueberschufs von Salpetersäure und Schwefelsäure ab, und nimmt es ebenfalls in Chloroform auf; das Chlor bestimmt man endlich mittelst salpeters. Silberoxyds.

Lassaigne (2) giebt dem Stärkmehl als Jodentdeckungsmittel den Vorzug vor dem von Rabourdin vorgeschlagenen Chloroform, da man mit letzterem nur ein Hunderttausendtheil, mit ersterem, in gelöster Form angewendet, sogar noch ein Hundertmilliontheil Jod nachweisen könne. 2 Liter Wasser, das ein Zweimilliontheil Jodkalium enthält, werden durch Chlorpalladium deutlich gebräunt und setzen nach 24 bis 36 Stunden Flocken von Jodpalladium ab, welche mit ein wenig feuchter Kieselerde gemengt und in einer Röhre erhitzt violette Joddämpfe entwickeln.

Zur Nachweisung des Jods vermischt D. S. Price (3) die zu prüfende Flüssigkeit mit Stärkekleister, sodann mit Salzsäure bis zur sauren Reaction und zuletzt mit einer Auflösung von salpetrigs. Kali, wo bei gröfserem Jodgehalt sogleich eine dunkelblaue Farbe entsteht; ist nur wenig Jod zugegen, z. B. ein Zwei- oder Dreimilliontheil, so tritt erst nach einigen Secunden die blaue Färbung auf. Price

(1) Jahresber. f. 1850, 593. — (2) J. pharm. [3] XIX, 428; J. chim. méd. [3] VII, 142; Pharm. Centr. 1851, 693. — (3) Chem. Soc. Qu. J. IV, 155; Edinb. Phil. J. LI, 298; Chem. Gaz. 1851, 293; J. pr. Chem. LV, 232; Pharm. Centr. 1851, 687. 720; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 356; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 240.

wies in dieser Weise noch $\frac{1}{4000000}$ Jod in einer wässerigen Jodkaliumlösung nach. Bestreicht man frische dünne Querschnitte von *Fucus laminaria* mit Stärkekleister, dann mit Salzsäure und salpetrigs. Kali, so kann man unter dem Mikroscop deutlich die Bildung von Jodstärke beobachten. Noch leichter ist diefs mit den Salzen der Fall, welche beim Trocknen der Pflanze auf ihrer Oberfläche ausblühen.

Jod.

Nach Th. Marsson (1) läfst sich noch $\frac{1}{5000}$ Brom, neben Jod (wenn letzteres nicht in zu grofser Menge vorwaltet) in folgender Weise erkennen. Man fügt der zu prüfenden Auflösung, wenn sie alkalisch ist, einige Tropfen Salzsäure, sodann etwas dünnen, sehr gleichmäfsigen Stärkekleister und nun tropfenweise schwaches Chlorwasser zu, bis die Jodreaction wieder verschwindet. Ist Jod allein vorhanden, so geht die intensiv indigblaue Farbe allmälig in eine weinrothe, immer heller werdende über, bis zuletzt Entfärbung eintritt; geht aber die blaue Farbe der Jodstärke bei weiterem Zusatz des Chlorwassers nicht ins Weinrothe über, sondern ins Bräunliche, ins Orange und zuletzt ins Gelbe, so ist Brom sicher zugegen. Ist die Menge des Jods sehr klein und die des Broms überwiegend, so kann man beim vorsichtigen Zusatz von Chlorwasser die Flüssigkeit vollständig entfärben, bevor die Bromreaction zum Vorschein kommt.

Brom.

Zur quantitativen Bestimmung von Brom bei Gegenwart von Chlor, wie in Mutterlaugen, Meerwasser u. s. w., bringt L. Figuier (2) das nachstehende Verfahren in Vorschlag, welches im Princip darauf beruht, dafs in einer Brommetall enthaltenden Flüssigkeit das Brom durch eine äquivalente Menge von freiem Chlor, in titrirter wässeriger Lösung, mit gelber Färbung der Flüssigkeit abgeschieden wird. Diese Färbung verschwindet beim Sieden der Flüs-

(1) Arch. Pharm. [2] LXVI, 281. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXIII, 303; J. pr. Chem. LIV, 293; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 366; Chem. Gaz. 1852, 52.

Brom. sigkeit nach einigen Minuten, sofern das Brom verflüchtigt wird, und kann, wenn noch unzersetztes Brommetall zugegen ist, durch erneuten Zusatz von Chlorwasser wieder hervorgerufen werden. Figuier überzeugte sich, dafs die Zersetzung des Chlorwassers, obwohl in einigen Stunden sehr merklich, dennoch zu langsam vor sich geht, als dafs sie auf das Resultat eines oder mehrerer in dem Zeitraum einer halben Stunde angestellter Versuche wesentlichen Einflufs hätte. Man titrirt demnach mittelst einer mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuerten Bromnatriumlösung von bekanntem Gehalt das Chlorwasser im Augenblick der Anwendung, bei mehrstündiger Dauer auch zu Ende der Versuche; in letzterem Fall nimmt man die Mittelzahl. Die das Chlorwasser enthaltende Bürette ist mit einem Kork verschlossen und während des Gebrauchs mit schwarzem Papier umwickelt; nach jedesmaligem Zusatz des Chlorwassers erhält man die in einem Kolben befindliche bromhaltige Flüssigkeit drei Minuten im Sieden, wo sie vollkommen farblos wird, läfst sie alsdann 1 bis 2 Minuten abkühlen und fügt von Neuem Chlor zu. Aus der verbrauchten Menge des Chlors wird die des Broms, Bromnatriums oder Brommagnesiums berechnet. Mutterlaugen, welche in Folge eines Verlustes an Säure beim Eindampfen eine alkalische Reaction angenommen haben, müssen vor der Titrirung mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert werden. Von der Annahme ausgehend, dafs solche Mutterlaugen, welche Brommagnesium neben Bromnatrium enthalten, bei öfters (5- bis 6 mal) wiederholtem Eindampfen zur Trockne den ganzen, als Brommagnesium vorhandenen Bromgehalt in der Form von Bromwasserstoffsäure verlieren, benutzt Figuier auch dieses Verfahren, um die Menge beider Brommetalle durch zwei Versuche auszumitteln, von welchen der eine mit der ursprünglichen, der andere mit der öfters verdampften Salzlösung angestellt wird. In dieser Weise fand er in 1 Kilogrm. Mutterlauge, in Grammen :

Brom.

	Kreuznach	Nauheim	Salis in Béarn
Spec. Gew.	1,293	—	1,218
Bromnatrium	8,7	2,60	1,60
Brommagnesium	2,6	1,43	0,63.

Das Meerwasser bei Cette enthielt nur Bromnatrium, 1 Liter 0,121 Grm. (Usiglio fand darin 0,56 Grm.; Jahresber. f. 1847 u. 1848, 999). — Eisenoxydul, Manganoxydul, Jod und organische Materien bedingen bei diesem Verfahren, wenn sie vorhanden sind, einen Fehler und müssen defshalb vorher abgeschieden oder zerstört werden. Mutterlaugen, welche durch organische Materien gefärbt sind, werden am besten durch einige Tropfen Brom in einer sauren Flüssigkeit und in der Siedhitze entfärbt; bei gröfseren Mengen organischer Stoffe müssen sie durch Erhitzen zerstört werden. Ein Gehalt an Jod mufs durch Palladiumchlorür und der Ueberschufs des letzteren durch Schwefelwasserstoff entfernt werden; die Angabe von Figuier indessen, wonach in deutschen Mineralwassern und Mutterlaugen niemals Jod neben Brom zusammen vorkomme, beruht auf einem Irrthum; die Aachener Schwefelquellen enthalten z. B. Jod neben Brom. — Nach einer anderen von Figuier vorgeschlagenen Methode, das Brom neben Chlor zu bestimmen, wird das Brommetall mittelst Chlorwasser zersetzt, das Brom durch Schütteln mit Aether entfernt, und die ätherische Bromlösung mit einer alkoholischen Natronlösung etwas verdampft, die Flüssigkeit sodann genau mit Salzsäure neutralisirt und der Verdampfungsrückstand in einem Platintiegel zum dunkeln Rothglühen, aber nicht zum Schmelzen, erhitzt und gewogen. Man löst nun in Wasser, verwandelt das Bromnatrium durch Zusatz von Chlor vollständig in Chlornatrium, verdampft und glüht wieder, wo sich das Brom aus der Differenz beider Wägungen ergiebt. Dieses Verfahren hat sicher keinen Vorzug vor dem gewöhnlichen, auf demselben Princip beruhenden, wonach das Brom aus der Gewichtsdifferenz des Brom- und des Chlorsilbers berechnet wird.

Die Bestimmung des Jods in löslichen Jodmetallen durch eine titrirte wässerige Bromlösung hält Figuier bei einiger Uebung nicht für minder zuverlässig, als die oben beschriebene des Broms mittelst Chlorwasser.

Stickstoff. J. B. Bunce (1) hat sich überzeugt, dafs die von E. Schmidt (2) in Vorschlag gebrachte Modification des Will-Varrentrapp'schen Verfahrens zur Bestimmung des Stickstoffs aus dem Grund zu einem fehlerhaften Resultat führe, weil kohlens. Baryt (und auch kohlens. Kalk) beim Kochen mit Salmiaklösung theilweise zerlegt werde.

Gottlieb (3) hat die von Delbrück (4) beschriebene (von Marchand vorgeschlagene) Methode der relativen Stickstoffbestimmung in folgender Weise modificirt. Er wendet 100 bis 120 Milligrm. Substanz an, und bringt nach der mit viel Kupferoxyd gemachten Mischung eine zwei Zoll lange Schichte reinen Kupferoxyds, sodann Kupfer und endlich eine zwei Zoll lange Schichte gröblich gepulverten Chlorcalciums in die Röhre, durch welche — nachdem sie ausgezogen und mit einer 30 Zoll langen rechtwinkelig gebogenen Gasleitungsröhre verbunden ist — zwei Stunden lang Wasserstoff geleitet wird. Der hintere Theil des Rohrs wird darauf zugeschmolzen, das Kupferoxyd mäfsig erwärmt und somit der Apparat leer gemacht. Die darauf folgende Verbrennung liefert 90 bis 100 CC. Gas, wovon 30 bis 40 CC. zum Messen und der Rest zur Prüfung auf Stickstoffoxyd verwendet werden. Gottlieb erkennt eine Fehlerquelle in dem Delbrück'schen Verfahren darin, dafs bei so geringer Menge von Substanz das im Rohr bleibende Gas mit dem aufgefangenen in seiner Zusammensetzung nicht leicht völlig übereinstimme, dafs die Messung zuerst mit feuchtem, dann mit trockenem Gase vorgenommen werde, und dafs die sich bilden-

(1) Sill. Am. J. [2] XI, 404; Chem. Gaz. 1851, 214; Pharm. Centr. 1851, 671. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 956. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 241. — (4) Jahresber. f. 1847 und 1848, 956.

den Wassertropfen durch Absorption Kohlensäure der Messung entziehen.

Stickstoff.

Heintz (1) beschreibt ebenfalls eine Abänderung dieses Verfahrens der Stickstoffbestimmung. Er verbrennt die Substanz mit Kupferoxyd, nachdem das Verbrennungsrohr durch Füllung mit Wasserstoffgas und nachherige Absorption desselben durch Erhitzen des nicht mit der Substanz gemischten Theiles des Kupferoxyds luftleer gemacht worden ist; durch metallisches Kupfer wird die Bildung von Stickstoffoxyd verhindert. Um eine vollkommenere Verbrennung zu bewirken, liegt zwischen dem zweifach-kohlens. Natron und dem Kupferoxyd eine nach dem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Substanz annähernd berechnete Menge chlors. Kalis. Der daraus nach Vollendung der Verbrennung entwickelte Sauerstoff wird von dem glühenden Kupfer vollkommen verschluckt, wenn die Kohlensäureentwickelung anfangs langsam bewirkt wird. Zur Correction des Fehlers, der daraus erwächst, dafs weder vor der Verbrennung die Luft, noch nach derselben der Stickstoff vollkommen aus dem Verbrennungsrohr ausgetrieben wird, läfst Heintz das Wasser und die Kohlensäure durch eine in dem vorderen Ende der Röhre liegende Schicht von geschmolzenem Aetzkali absorbiren. Aus der Differenz der Quecksilberstände im Gasleitungsrohr vor und nach der Verbrennung und aus dem Gasvolum, welches in das gefüllte Verbrennungsrohr hineingeht, berechnet Heintz die vor und nach der Verbrennung im Apparate zurückgebliebene Stickstoffmenge. Im Betreff der Einzelnheiten des von Heintz ausführlich beschriebenen Verfahrens müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Salpetrige Säure und Salpetersäure.

Zur Nachweisung salpetrigs. Salze und ihrer Unterscheidung von salpeters. beschreibt G. C. Schäffer (2)

(1) Berl. Acad. Ber. 1851, 758; Pharm. Centr. 1852, 113; J. pr. Chem. LV, 229; Instit. 1852, 149; ausführlicher Pogg. Ann. LXXXV, 263. — (2) Sill. Am. J. [2] XII, 117; Chem. Gaz. 1851, 288; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 357.

Salpetrige Säure und Salpetersäure.

nachstehendes Verfahren als so empfindlich, dafs man in einer wässerigen Auflösung noch wenigstens $\frac{1}{100000}$ davon entdecken könne. Man versetzt die zu prüfende Flüssigkeit mit 1 bis 2 Tropfen oder überhaupt mit so wenig Ferrocyankalium, dafs sie dadurch nicht bemerklich gefärbt wird. Alsdann fügt man einige Tropfen Essigsäure zu, worauf die Flüssigkeit sich entweder unmittelbar, oder erst nach einigen Minuten, je nach der Menge des salpetrigs. Salzes, gelb färbt. Schäffer empfiehlt indessen — da die angewandten Reagentien, selbst in reinem Wasser, nahezu dieselbe Färbung erzeugen — bei Prüfung auf sehr kleine Mengen salpetrigs. Salze, einen Gegenversuch mit reinem Wasser und mit gleichen Quantitäten anzustellen. Um salpeters. Verbindungen — im Regenwasser z. B. — in derselben Weise zu entdecken, habe man nur die zu prüfende wässerige Flüssigkeit mit geschabtem metallischem Blei zu schütteln oder zu digeriren; 1 Theil Salpeter in 60000 Theilen Wasser könne dann noch nachgewiesen werden. Statt der Essigsäure lasse sich auch Oxalsäure, Weinsäure oder verdünnte Salzsäure anwenden.

D. S. Price (1) schlägt zur Erkennung von salpetriger Säure folgendes Verfahren als äufserst empfindlich vor. Es ist das umgekehrte seiner Nachweisung des Jods (S. 620). Man mischt einige Tropfen einer verdünnten wässerigen Auflösung von (jodsäurefreiem) Jodkalium mit etwas Stärkekleister und verdünnter Salzsäure und sodann mit der auf salpetrigs. Salz zu prüfenden Flüssigkeit, die, wenn sie alkalisch ist, schwach mit Salzsäure angesäuert werden mufs. Ist viel salpetrigs. Salz vorhanden, so tritt sogleich dunkelblaue Färbung ein; bei geringen Spuren nur wird die Flüssigkeit zuerst schwach braun, dann violett und zuletzt dunkelblau. Fügt man Wasser, welches nur $\frac{1}{1000000}$ sal-

(1) Chem. Soc. Qu. J. IV, 151; Chem. Gaz. 1851, 290; J. pr. Chem. LV, 232; Pharm. Centr. 1851, 688. 720; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 358; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 286. Die Anwendung des Jodkaliums zur Entdeckung salpetriger Säure giebt zweifelhafte Resultate, da auch bei Abwesenheit der letzteren die Reaction eintreten kann, offenbar wegen der leichten Zersetzbarkeit des Jodkaliums und des daraus freiwerdenden Jodwasserstoffs.

Salpetrige Säure und Salpetersäure.

petriger Säure (als salpetrigs. Natron) enthält, zu der Probeflüssigkeit, so entsteht sogleich eine violette Farbe; bei $\frac{1}{150000}$ tritt die Färbung in einigen Secunden, bei $\frac{1}{200000}$ in 2 bis 3 Minuten, bei $\frac{1}{500000}$ in etwa 15 Minuten auf. Nimmt man diese Versuche in einem Porcellangefäfs vor, so ist die schwächste Färbung wahrzunehmen. Hat man nur geringe Spuren von salpetriger Säure in einem grofsen Volum Flüssigkeit aufzusuchen, so fügt man mehr Jodkalium zu, als bei kleineren Mengen von Flüssigkeit. Nach Versuchen von Price bewirkt Salpetersäure, die ganz frei von salpetriger Säure ist, weder eine Färbung von Eisenoxydulsalzen, noch Entfärbung von Indigsolution; diese Reactionen treten aber sogleich ein, wenn salpetrige Säure vorhanden ist oder durch die Wirkung von Schwefelsäure und Erwärmung aus der Salpetersäure erzeugt wird.

J. Stein (1) hat gefunden, dafs zur Umwandlung von 1 Aeq. arseniger Säure in Arsensäure 1 Aeq. Salpetersäure erforderlich sei, und gründet hierauf ein Verfahren zur Bestimmung der letzteren Säure. Er löst die zu untersuchende (kalk- und phosphorsäurefreie), mit dem dreifachen Gewicht arseniger Säure gemischte, salpeters. Verbindung in concentrirter Salzsäure, verdampft zur Trockne, und fällt die mit Ammoniak übersättigte wässerige Lösung mit einer Mischung von Salmiak und schwefels. Magnesia. Aus dem Gewicht der arsens. Ammoniak-Magnesia wird das der Salpetersäure berechnet.

Salpeter.

G. Werther (2) beschreibt das nachstehende, im Princip von einer gewöhnlichen Analyse sich nicht unterscheidende Verfahren zur Prüfung von Rohsalpeter, der zur Pulverfabrikation dienen soll. Man bestimmt durch Trocknen bei 120 bis 130° den Wassergehalt, und, wenn erforderlich, die in Wasser unlöslichen, mechanischen Verunreinigungen durch Auflösen von 10 Grm. des Salpeters in Wasser, Ab-

(1) Report of the 20. British Assoc. for the advancem. of science; Notices and Abstracts, 62. — (2) J. pr. Chem. LII, 298; Pharm. Centr. 1851, 556.

Salpeter. filtriren und Wägen der auf dem Filter gebliebenen Substanzen. Den Gehalt an Schwefelsäure und Chlor ermittelt man, und zwar am besten in gesonderten Portionen, durch Titrirung mittelst Auflösungen von salpeters. Baryt und salpeters. Silberoxyd. Das gefundene Chlor wird in der Art an Natrium und Kalium berechnet, dafs auf $\frac{1}{3}$ Chlornatrium $\frac{2}{3}$ Chlorkalium kommen, sofern Werther durch viele Analysen gefunden haben will, dafs beide Chlormetalle im Salpeter in diesem Verhältnifs vorhanden seien. Zur Bestimmung von Kalk (und Magnesia) fällt man die von den Unreinigkeiten abfiltrirte Flüssigkeit kochend mit kohlens. Natron, und trennt in dem Niederschlag Kalk und Magnesia wie gewöhnlich.

Ammoniak. Schlösing (1) hat, von der Thatsache ausgehend, dafs das Ammoniak selbst aus seinen verdünntesten Auflösungen an der Luft nach und nach abdunstet oder bei Gegenwart von Schwefelsäure an diese tritt, nachstehende Methode der Ammoniakbestimmung in allen den Fällen bewährt gefunden, wo diese Base, wie im Tabak, neben anderen stickstoffhaltigen Verbindungen vorhanden ist. Man vermischt die Flüssigkeit, welche das Ammoniaksalz gelöst enthält, mit der Vorsicht, dafs kein Verlust entsteht, mit ätzendem Kali oder Kalk, und läfst sie in einem flachen Gefäfse über titrirter Schwefelsäure unter einer mit Quecksilber gesperrten Glasglocke stehen. Das Ammoniak wird nach und nach (bei 25 bis 35 CC. Flüssigkeit in 24 bis 48 Stunden stets vollständig) von der Schwefelsäure absorbirt, deren Gehalt an freier Säure, vor und nach dem Versuch, nach Péligot (2) mittelst Zuckerkalk ermittelt wird. Die Anwesenheit von Salzen, welche Ammoniak chemisch binden, wie Chlorcalcium, schwefels. Kupferoxyd und schwefels. Silberoxyd, Quecksilberchlorid, verzögern die Ammoniakentwickelung etwas, ohne sie aber zu verhindern.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXI, 153; J. pr. Chem. LII, 372; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 482; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 359. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 954.

Bestimmung von Alkalien neben Magnesia.

K. List (1) schlägt vor, die Magnesia und die Alkalien neben einander auf indirectem Wege zu bestimmen; ein von ihm angestellter Versuch mit einem Gemenge von bekannter Zusammensetzung gab Resultate von hinreichender Genauigkeit. Man verdampft die nach Ausfällung aller anderen Basen erhaltene Flüssigkeit, und glüht das trockne Gemenge vorsichtig im Platintiegel, bis zur Verflüchtigung aller Ammoniaksalze. Die geglühte Salzmasse wird mit etwas verdünnter Schwefelsäure übergossen, damit von Neuem zur Trockne verdampft, und der Tiegel bis zum schwachen Rothglühen des Bodens erhitzt, indem man ein Stück kohlens. Ammoniak in denselben hält; diese Operation wird so lange wiederholt, bis das Gewicht constant bleibt. Der Inhalt des Tiegels wird nun in Wasser gelöst (das etwa ungelöst bleibende wird vom Gesammtgewicht abgezogen) und in der Lösung die Schwefelsäure durch Chlorbaryum bestimmt; nachdem der überschüssige Baryt durch Schwefelsäure ausgefällt ist, wird die Magnesia mit Ammoniak und phosphors. Natron in gewöhnlicher Weise bestimmt. Aus der Menge der schwefels. Salze = A, der darin gefundenen Schwefelsäure = S, und der vorhandenen Magnesia = m wird die in dem Gemenge enthaltene Menge von Kali und Natron berechnet. Wird mit S' die an m gebundene Schwefelsäure und mit s die an Kali und Natron gebundene Schwefelsäure, mit a die in A enthaltene Menge schwefels. Alkalien bezeichnet, so ist : $a = A - (m + S')$ und $s = S - S'$. — Wird ferner mit KO, NaO und SO_3 das Atomgewicht von Kali, Natron und Schwefelsäure bezeichnet, so findet sich die in dem Gemenge enthaltene Menge von Kali (k) und Natron (n) durch die Formel :

$$k = \frac{\frac{s \,.\, NaO}{SO_3} + s - a}{\frac{NaO}{KO} - 1} \quad \text{und} \quad n = \frac{\frac{s \,.\, KO}{SO_3} + s - a}{\frac{KO}{NaO} - 1}.$$

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 117; Pharm. Centr. 1852, 260.

Arsen.

Nach Sonnenschein (1) giebt Arsensäure bei einer Temperatur von 100° mit molybdäns. Ammoniak ebenfalls einen gelben, dem phosphorsäurehaltigen sehr ähnlichen Niederschlag, der etwa 4 pC. Arsensäure enthält. Da bei gewöhnlicher Temperatur keine Fällung durch Arsensäure entsteht und die molybdäns. Ammoniak-Magnesia ein leicht lösliches Doppelsalz ist, so empfiehlt Sonnenschein zur quantitativen Trennung des Arsens vom Molybdän, beide Metalle in die Säuren zu verwandeln, und aus der ammoniakalischen Lösung die Arsensäure durch ein Magnesiasalz als arsens. Ammoniak-Magnesia zu fällen. — Nach Struve (2) tritt die Reaction mit Arsensäure und molybdäns. Ammoniak nur bei Anwendung von Salpetersäure (nicht mit Schwefel- oder Salzsäure) ein.

F. C. Schneider (3) hat eine Methode zur gerichtlichen Nachweisung des Arsens beschrieben, welche in vielfacher Beziehung den bis jetzt gebräuchlichen vorzuziehen ist. Sie beruht auf der Umwandlung der arsenigen Säure in Chlorarsen bei Gegenwart von Chlormetallen und Schwefelsäure. Da das Chlorarsen schon bei 132° siedet und mit den Dämpfen der Salzsäure schon unter seinem Siedepunkt sich verflüchtigt, und da es sich mit viel Wasser wieder in arsenige Säure und in Salzsäure umsetzt, so ist es einerseits leicht, das gebildete Chlorarsen durch Destillation von organischen Substanzen vollständig abzuscheiden, und andererseits eine Flüssigkeit herzustellen, mit der alle Reactionen auf arsenige Säure vorgenommen werden können. Bedingung des Gelingens ist, dafs das Arsen als Sauerstoffverbindung vorhanden ist, und dafs andere oxydirende Substanzen fehlen, sofern bei überschüssiger Salpetersäure kein Chlorarsen abdestillirt (4). — Man bringt die zu

(1) In der S. 349 angef. Abhandl. — (2) In der S. 614 angef. Abhandl. — (3) Wien. Acad. Ber. VI, 409 (1851, April); Pogg. Ann. LXXXV, 433. — (4) Das Gelingen wird wesentlich gesichert durch einen grofsen Ueberschufs von Schwefelsäure. Oelartiges Chlorarsen löst sich in Wasser und destillirt nicht über; setzt man dieser Lösung Schwefelsäure zu, so scheidet sich sogleich Chlorarsen in ölartigen Tropfen aus und destillirt als solches über.

Arsen.

prüfende und in grobe Stücke zerschnittene Substanz nebst Stücken von geschmolzenem Kochsalz und so viel Wasser, dafs das Gemenge davon überdeckt wird, in eine tubulirte Retorte (oder Ballon), welche mit einer Welter'schen Trichterröhre versehen ist. Letztere endet nahe unter dem Kork, damit sich von dem Retorteninhalt nichts an derselben ansetzt; sie dient zum Eintragen der concentrirten Schwefelsäure in kleinen Portionen. Die Retorte steht mit einem kleinen tubulirten leeren Ballon und mittelst einer zweischenkeligen Röhre mit einem Kölbchen in Verbindung, das etwas destillirtes Wasser enthält, welches gut abgekühlt wird. Ist der Apparat zusammengestellt, so trägt man kleine Portionen Schwefelsäure ein und erwärmt, wo meistens ein dichter weifser Nebel aufsteigt, der sich im Ballon zu einer schweren Flüssigkeit verdichtet; zugleich destillirt wässerige Salzsäure ab. Sehr fettreiche Substanzen liefern zuweilen bei dieser Operation einen flüchtigen Körper, der sich im Kölbchen in weifsen Schuppen verdichtet. Man setzt das Kochen in der Retorte so lange fort, als eine genommene Probe durch Schwefelwasserstoff gelb gefärbt wird; man kann übrigens aus der Verminderung des lebhaften Aufkochens und aus den spärlicher abdestillirenden Tropfen schon das Aufhören der Bildung des Chlorarsens erschliefsen. Bei überschüssigem Kochsalz und soviel Wasser, dafs ein dünnflüssiger Brei entsteht, wird die Bildung von schwefliger Säure vermieden, welche das Destillat zur unmittelbaren Untersuchung im Marsh'schen Apparate untauglich macht. Geschmolzenes Chlornatrium giebt eine constantere und länger anhaltende Gasentwickelung als gewöhnliches Kochsalz, und bei genügender Wassermenge findet stets nur mäfsiges Aufschäumen statt. Im Retorteninhalte läfst sich nach vollkommener Zerstörung der organischen Substanz vermittelst des Marsh'schen Apparates kein Arsen nachweisen. In der abdestillirten Flüssigkeit läfst sich, nach vorgängiger Oxydation mittelst Salpetersäure oder chlors. Kali, die arsenige Säure als arsens. Ammoniakmagnesia, oder auch — bei Abwesenheit von

Arsen.

aller organischen Substanz, die bei vorsichtiger Destillation gewöhnlich fehlt — durch Natriumgoldchlorid aus der Menge des gefällten Goldes bestimmen. Nach Schneider nimmt die ganze Ermittelung einer Vergiftung nach diesem Verfahren kaum mehr als 1½ bis 2 Stunden in Anspruch.

Unabhängig von Schneider hat auch Fyfe (1) ein auf demselben Princip beruhendes Verfahren zur Ermittlung des Arsens beschrieben.

H. Wurtz (2) empfiehlt das Brom zur Zerstörung organischer Materien bei gerichtlichen Untersuchungen auf Arsen. — Riegel's (3) Bemerkungen über verschiedene Methoden zur Auffindung des Arsens in gerichtlichen Fällen enthalten eben so wenig etwas, was in diesen Bericht aufzunehmen wäre, als die von Morin (4).

Unterscheidung von Antimon- und Arsenflecken.

Deckt man ein Porcellanschälchen mit Arsenflecken über ein anderes, welches einen Tropfen Brom enthält, so nehmen, nach J. W. Slater (5), die Flecken nach kurzer Zeit eine schön citrongelbe Farbe an; Antimonflecken färben sich viel schneller orange. Beide werden an der Luft farblos und in Schwefelwasserstoff wieder gelb; das Schwefelarsen löst sich, nach Lassaigne, in Ammoniak, das Schwefelantimon nicht. Eine concentrirte Auflösung von jods. Kali färbt die Arsenflecke zimmetbraun und löst sie sogleich darauf; bei Antimonflecken zeigt sich auch nach 2 bis 3 Stunden keine Wirkung. Eine concentrirte Auflösung von chlors. Kali wirkt nach und nach lösend auf Arsenflecke, aber nicht auf die von Antimon. Nitroprussidkalium dagegen löst die Antimonflecke langsam, aber nicht die Arsenflecke. Salpeters. Ammoniak löst Arsen schneller als Antimon. Die entscheidendsten Reactionen treten mit jods. Kali, unterchlorigs. Natron und Chlorwasser ein (6).

(1) Phil. Mag. [4] II, 487; J. pr. Chem. LV, 103. — (2) Sill. Am. J. [2] XI, 405. — (3) Jahrb. pr. Pharm. XXIII, 75. — (4) J. pharm. [3] XIX, 128. — (5) Chem. Gaz. 1851, 57; Pharm. Centr. 1851, 703. — (6) Nach unseren Erfahrungen ist für die Unterscheidung von Arsen- und Antimonflecken die Methode von Filhol (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 967) die zuverlässigste, wenn nach dem Zusatz von salpeters. Silberoxyd etwas Ammoniak zugefügt wird.

Zinn.

Penny (1) hat eine titrirte Auflösung von zweifach-chroms. Kali, welche er schon früher (2) zur Bestimmung des Eisens vorgeschlagen hat, auch zur Bestimmung des Zinns im käuflichen Zinnchlorür in Anwendung gebracht. Diese Anwendung beruht darauf, dafs das Zinnchlorür durch Chromsäure bei Gegenwart von freier Salzsäure in Zinnchlorid verwandelt wird, unter gleichzeitiger Bildung von Chromchlorid, nach der Gleichung: $3\ SnCl + KO, 2\ CrO_3 + 7\ HCl = 3\ SnCl_2 + KCl + Cr_2Cl_3 + 7\ HO$. Man versetzt die mit hinreichend Salzsäure vermischte und gelinde erwärmte Auflösung des Zinnsalzes so lange mit der Auflösung des sauren chroms. Kalis, bis ein Tropfen der Flüssigkeit in essigs. Bleioxyd (1 Theil Salz in 8 Theilen Wasser in grofsen Tropfen auf eine Porcellanplatte gespritzt) eine schwach gelbe Färbung hervorbringt, oder bis in einer angesäuerten und gemischten Auflösung von Schwefelcyankalium und reinem Eisenoxydulsalz eine dunkelbraune oder rothe Färbung entsteht. Mit dem in Auflösung im Handel vorkommenden Zinnsalz verfährt Penny umgekehrt, in der Art, dafs er die auf ein bestimmtes Mafs verdünnte Zinnlösung in die Auflösung eines bestimmten Gewichts sauren chroms. Kalis giefst. Nach Penny's directen Versuchen entsprechen 83,2 Theile reines saures chroms. Kali 100 Theilen Zinn.

Zur genaueren Bestimmung des Zinns in (gold- und platinfreien) Legirungen löst C. Brunner (3) die Legirung in verdünntem Königswasser, fällt die Lösung in der Siedhitze mit kohlens. Natron (das man in Krystallen hineinwirft) vollkommen aus, und fügt nach viertelstündigem Sieden so lange Salpetersäure zu, bis der Rückstand nach längerer Digestion rein weifs geworden ist. Er wird ab-

(1) In der S. 356 angef. Abhandl. — (2) Jahresber. f. 1850, 599. — (3) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. III, 289; Arch. ph. nat. XVI, 324; Pharm. Centr. 1851, 671; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 363; Chem. Gaz. 1851, 218.

filtrirt, ausgewaschen und als Zinnoxyd bestimmt, welches stets frei von Kupfer, aber möglicherweise etwas eisenhaltig ist.

Eisen.

Schabus (1) hat, aus ähnlichen Gründen wie schon früher Penny (2), das saure chroms. Kali (statt des übermangans. Kalis) zur Titrirung des Eisens — nach der Gleichung : $2 CrO_3 + 6 FeO = Cr_2O_3 + 3 Fe_2O_3$ — vorgeschlagen. Seine Normalflüssigkeit enthält im Liter 14,77 Grm. $KO, 2 CrO_3$, entsprechend 16,8 Grm. Eisen. Zur Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul zieht Schabus mit Recht die Anwendung des Zinks, sofern dadurch gleichzeitig Kupfer und Arsen ausgefällt werden, der des schwefligs. Natrons vor; nur ist bei einem etwaigen Eisengehalt des Zinks dieser in Abzug zu bringen.

Ueber Trennung des Eisenoxyduls von Eisenoxyd vgl. S. 611.

Braunstein und Chlorkalk.

Schabus hat ferner eine Methode zur Werthbestimmung des Braunsteins beschrieben, welcher dasselbe Princip zu Grunde liegt, wie dem Levol'schen Verfahren (3), dafs nämlich 2 Aeq. Eisenoxydul durch 1 Aeq. Manganhyperoxyd in Eisenoxyd verwandelt werden : $MnO_2 + 2 FeO = MnO + Fe_2O_3$. Man löst 6 Aeq. reinen Eisenvitriol (8,34 Grm.) zusammen mit 3 Aeq. Braunstein (1,32 Grm.) unter gelindem Erwärmen in Salzsäure auf, und bestimmt das noch vorhandene Eisenoxydul mittelst der (oben erwähnten, auch zur Titrirung des Eisens dienenden) Normallösung von zweifach-chroms. Kali, wo sich aus der Differenz die Procente an Manganhyperoxyd ergeben. Ganz in derselben Art wird auch die Chlorkalkprobe ausgeführt, nur mufs, wegen eines etwaigen Gehaltes an chlors. Kali, die Anwendung von Wärme vermieden werden. Man nimmt auf 8,34 Grm. Eisenvitriol 1,062 Grm. Chlorkalk, und beendet die Oxydation durch die Normallösung von saurem chroms. Kali, wo der Rest, den man erhält, wenn man die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Flüssigkeit von 100 abzieht, die Procente an wirksamem Chlor anzeigt.

(1) Wien. Acad. Ber. VI, 396 (1851, April); J. pr. Chem. LV, 359; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 360. — (2) Jahresber. f. 1850, 599. — (3) J. pharm. [3] I, 210 u. X, 26.

Braunstein und Chlorkalk.

L. Müller (1) hat ebenfalls ein Verfahren zur Prüfung von Braunstein und Chlorkalk beschrieben. Es gründet sich darauf, dafs Zinnchlorür durch Chlor in Zinnchlorid, und Eisenchlorid durch Zinnchlorür leicht in Eisenchlorür verwandelt wird. Man bereitet sich zuerst, mittelst einer Eisenchloridlösung von bestimmtem Gehalt, eine titrirte Lösung von Zinnchlorür, indem man der wässerigen, mit Salzsäure versetzten Lösung des letzteren so lange mit einigen Tropfen Schwefelcyankalium vermischtes Eisenchlorid zufügt, bis die Färbung verschwindet. Sodann leitet man das aus einer gewogenen Menge Braunstein entwickelte Chlor in ein hinreichendes und bekanntes Volum der Zinnchlorürlösung, und bestimmt zuletzt mittelst des Eisenchlorids die noch vorhandene Menge Zinnchlorür, oder, was dasselbe ist, die (dem Braunstein äquivalente) Chlormenge, welche das Zinnchlorür schon aufgenommen hatte. — Die Chlorkalkprobe wird in gleicher Weise ausgeführt, nur kann die Chlorkalklösung unmittelbar zum Zinnchlorür gemischt werden. Da bei Anwendung dieses Verfahrens die so äufserst unbeständige Zinnchlorürlösung vor jedem Versuch von Neuem titrirt werden mufs und da die Genauigkeit der Resultate abhängt von der vollständigen Absorption des Chlors durch das Zinnchlorür, welches aus dem Braunstein in Gasform entwickelt werden mufs, so möchte die Ansicht von L. Müller, dafs seine Methode allen übrigen vorzuziehen sei, wohl auf einer nicht ganz unpartheiischen Prüfung der vorhandenen Verfahrungsweisen beruhen (2).

Kupfer.

Nach C. Brunner (3) läfst sich das Kupfer, wenn es aus seinen Auflösungen als Schwefelkupfer ausgefällt ist, leichter als Halbschwefelkupfer, Cu_2S, bestimmen, als in

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXX, 98; Pharm. Centr. 1852, 266. — (2) Die Red. der Ann. der Ch. u. Pharm. bemerkt zu der Abhandlung des Verf., dafs eine titrirte Eisenoxydullösung, deren Gehalt an Eisenoxydul nach dem Zusatz einer bekannten Menge Bleichkalklösung mittelst der Marguerite'schen Methode bestimmt wird, bei gröfserer Einfachheit noch genauere Resultate gebe. — (3) In der S. 633 angef. Abhandl.

Kupfer.

der Form von Kupferoxyd. Nach dem Trocknen des unter den gewöhnlichen Vorsichtsmafsregeln abfiltrirten Schwefelkupfers im Trichter selbst, verbrennt man das Filter zuerst in einem trocknen Luftstrom in der tarirten Reductionsröhre, bringt sodann das Schwefelkupfer ebenfalls in letztere und erhitzt es nun in einem Strom von trocknem Wasserstoffgas zum leichten Glühen, so lange noch Schwefel entweicht. Da das Schwefelkupfer in der Regel durch anfangendes Schmelzen etwas zusammenbackt, wodurch einige Theilchen desselben der Entschwefelung entgehen, so ist es nothwendig, den Röhreninhalt zu zerreiben und nochmals im Wasserstoffstrom zu erhitzen.

Nach H. Rose (1) wird das Kupferoxydul aus seiner Auflösung in Salzsäure durch kohlens. Baryt nicht gefällt. Man kann es defshalb von Kupferoxyd und anderen schwächeren Basen durch kohlens. Baryt trennen, wobei indessen die Oxydation des Kupferoxyduls sorgfältig verhindert werden mufs.

Hubert (2) beschrieb die Einzelnheiten der colorimetrischen Kupferprobe (3).

Trennung von Kupfer und Zink.

Rivot u. Bouquet (4) geben — und mit Recht — an, dafs eine vollständige Trennung des Kupfers vom Zink mittelst Schwefelwasserstoff nicht gelinge, sofern durch das Schwefelkupfer stets eine merkliche Menge Schwefelzink mit niedergerissen werde, wie stark auch die Flüssigkeit angesäuert sei. Sie empfehlen defshalb das folgende Verfahren zur genaueren Trennung beider Metalle. Man löst die Legirung in Salpetersäure, verdünnt mit Wasser, neutralisirt mit Ammoniak, und fügt der ammoniakalischen Flüssigkeit einen geringen Ueberschufs von festem Aetzkali zu. Man erwärmt nun im Sandbade, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist oder nicht mehr nach Ammoniak riecht. Das abfiltrirte Kupferoxyd wird mit kochendem Wasser ausgewaschen und aus dem alkalischen Filtrat, nach dem Neutralisiren mit Salz-

(1) Berl. Acad. Ber. 1851, 104; Pharm. Centr. 1851, 304; Instit. 1851, 208. — (2) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt, I. Jahrg. (1850), 415. — (3) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 975. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXXIII, 24; J. pr. Chem. LIV, 203; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 364; Dingl. pol. J. CXXII, 143.

säure, das Zink durch längeres Erhitzen mit kohlens. Natron ausgefällt. Mit zinkhaltigem Schwefelkupfer verfahren sie nach dem Auflösen in Königswasser in derselben Weise. Rivot und Bouquet halten auch die Trennung des Bleis vom Zink und die des Kupfers vom Nickel mittelst Schwefelwasserstoff in saurer Lösung für ungenau.

Trennung von Kupfer und Zink.

Nach Versuchen von C. Brunner (1) gelingt die Trennung des Nickels von Zink in der Art, dafs man die durch kohlens. Natron kochend ausgefällten Oxyde dieser Metalle nach gelindem Glühen, mit 1½ Theil Schwefel und ¾ Theilen kohlens. Natron gemengt, in einer Retorte so weit erhitzt, als zur Bildung der Schwefelmetalle erforderlich ist. Bei wiederholter Behandlung des Retorteninhalts mit verdünnter Salzsäure (1 Theil gewöhnliche Säure und 10 Theile Wasser) in der Siedhitze löst sich alles Zink, während das Schwefelnickel ungelöst bleibt.

Trennung von Nickel und Zink.

Fremy (2) hat gefunden, dafs solche Kobaltbestimmungen, wobei das durch Kali ausgefällte Oxyd durch Wasserstoff reducirt wird, stets zu hoch ausfallen, sofern das gefällte Oxyd nie rein, sondern kalihaltig ist; ebenso erhalte man eine chlorhaltige Verbindung beim Einleiten von Chlor in die alkalische Flüssigkeit, worin das Oxyd suspendirt sei. Die von ihm befolgte Methode der Kobaltbestimmung, die einzige, die er für genau hält, besteht in directem Erhitzen des Kobaltsalzes (Chlorür oder salpeters. Salz) in einem Strom von Wasserstoff, ohne vorgängige Fällung des Oxyds mittelst Kali.

Kobalt.

C. Schulz-Fleeth (3) hat seine Erfahrungen bei der Analyse von Aschen (von Wasserpflanzen) mitgetheilt, hinsichtlich deren wir auf die Abhandlung verweisen.

Aschen-Analyse.

Fremy (4) empfiehlt, um zerfliefsliche organische Verbindungen, z. B. Tartralsäure, vor Feuchtigkeit geschützt wägen zu können, dieselben in mehrere (3 bis 4) kleine,

Organische Analyse.

(1) In der S. 638 angef. Abhandl. — (2) J. pharm. [3] XIX, 404. — (3) Pogg. Ann. LXXXIV, 80. — (4) In der S. 408 angef. Abhandl.

Organische Analyse.

aus sehr dünnen Blättchen angefertigte Röhren von Blei zu bringen, welche während der Wägung an beiden Enden geschlossen sind. Diese schmelzen bei der Verbrennung und bieten dem Kupferoxyd eine kleine, leicht zu verbrennende Menge organischer Substanz. — Um aus Kalksalzen organischer Säuren bei der Elementaranalyse allen Kohlenstoff als Kohlensäure im Kaliapparat zu erhalten, mischt Fremy das Salz, bevor es in die Verbrennungsröhre gebracht wird, mit einem grofsen Ueberschufs fein gepulverter Borsäure und dann mit Kupferoxyd. Nach der Verbrennung leitet er noch Sauerstoffgas durch das Rohr.

A. Wurtz (1) bringt sehr flüchtige organische Verbindungen, wie z. B. Chlorcyan, zum Behuf ihrer Verbrennung mittelst Kupferoxyd in Glaskügelchen mit langen Haarröhrchen, deren Mündung mit etwas Wachs verschlossen wird, dessen Gewicht genau ermittelt wird. Die so zugerichteten Glaskügelchen werden in der Art in die Verbrennungsröhre gebracht, dafs ihr verschlossenes Ende die Wandung der Röhre berührt und die Annäherung einer glühenden Kohle hinreicht, sofort das Wachs zu schmelzen. Die Stelle der Verbrennungsröhre, wo sich das Glaskügelchen befindet, mufs während dieser Operation und so oft die Verbrennung zu rasch vor sich geht, mit Eis abgekühlt werden. Von den bei der Verbrennung erhaltenen Resultaten mufs die Kohlensäure und das Wasser abgezogen werden, welche das bekannte Gewicht des Wachses geliefert hat.

Analyse quecksilberhaltiger organischer Verbindungen.

Hinterberger (2) hat seine Erfahrungen über die zweckmäfsigste Bestimmung des Quecksilbers in organischen Verbindungen, insbesondere in den Quecksilberdoppelsalzen der organischen Basen, beschrieben. Das Wesentliche davon ist, dafs ein etwa 2 Zoll langes und leeres Stück des vorderen, mit dem Chlorcalciumrohr verbundenen Endes der

(1) In der S. 377 angef. Abhandl. — (2) Wien. Acad. Ber. VII, 443 (1851, October); J. pr. Chem. LVI, 155.

Verbrennungsröhre aus dem Ofen herausragt, wo sich dann bei der Verbrennung ¾ Zoll vom Schutzblech und ¾ Zoll vom Kork entfernt das Quecksilber ansetzt. Dieses nach der Verbrennung vorsichtig abgesprengte Röhrenstück wird mit und ohne Quecksilber gewogen; im Chlorcalciumrohr sammeln sich in der Regel ebenfalls noch 2 bis 3 Milligrm. Quecksilber an, die man nach der völligen Absorption des Wassers durch das Chlorcalcium herausnimmt.

Analyse quecksilberhaltiger organischer Verbindungen.

Trennung fetter Säuren unter einander.

Heintz (1) empfiehlt das von ihm als neu betrachtete, jedoch von verschiedenen anderen Chemikern schon viel früher in Anwendung gebrachte (2) Princip der partiellen Fällung insbesondere zur Trennung fester fetter Säuren. Er löst das Gemenge derselben in so viel Alkohol, dafs selbst bei 0° keine Ausscheidung erfolgt, und fügt zu der siedenden alkoholischen Lösung so viel von einer siedenden alkoholischen Lösung von krystallisirtem Bleizucker, dafs nur etwa die Hälfte der Säuren an Bleioxyd gebunden wird. Bei den meisten fetten Säuren bedarf man hierzu ungefähr ¼ vom Gewicht des Säuregemenges an Bleizucker. Ein in der Siedhitze schon entstehender Niederschlag wird durch einige Tropfen Essigsäure wieder aufgelöst und dann die Flüssigkeit erkalten lassen. Man trennt sodann die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Salz durch Filtriren und Pressen und scheidet die Säuren aus beiden ab. Die fractionirte Fällung der ausgeschiedenen Säuren wird dann so oft wiederholt, bis das Product seine Eigenschaften nicht mehr ändert.

Talgsäure im Wachs.

Overbeck (3) benutzt die Unlöslichkeit des Wachses in einer verdünnten Auflösung von kohlens. Natron, sowie in kaltem Alkohol, zu seiner quantitativen Bestimmung in einem Gemische mit Talgsäure. Man kocht das zu prüfende Wachs mit einem Ueberschufs von wässerigem kohlens. Natron (1 Theil Salz auf 50 Theile Wasser enthaltend)

(1) In der S. 446 angef. Abhandl. — (2) Vgl. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 294. — (3) Arch. Pharm. [2] LXVI, 54.

einige Minuten, und fügt nun so viel kalten Alkohol zu, dafs sich der Seifenleim klar löst und auch beim Erkalten klar bleibt. Das abgeschiedene Wachs wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen.

Weinstein.

Cottereau (1) schlägt vor, die Menge von Weinstein, in Getränken z. B., aus der Quantität von Eisenoxyd, Thonerde, Chromoxyd oder Antimonoxyd zu ermitteln, welche der Weinstein aufzunehmen vermag. Das aufgenommene Eisenoxyd wäre, nach der Reduction zu Oxydul, nach Marguerite's Verfahren zu bestimmen. Cottereau hat keinen experimentellen Beweis von der Genauigkeit dieses Verfahrens gegeben, dessen Anwendbarkeit sehr in Zweifel zu ziehen ist.

Auffindung organischer Basen in gerichtlichen Fällen.

Stas (2) hat die Umrisse eines allgemeinen Verfahrens zur Auffindung organischer Basen in Vergiftungsfällen beschrieben. Die Veranlassung hierzu fand er in seiner erfolgreichen Thätigkeit als Experte in dem Procefs Bocarmé, wo es ihm gelang, Nicotin mit allen seinen Eigenschaften aus den Organen des Vergifteten und aus Stücken eines Fufsbodens herzustellen (3).

Das von Stas beschriebene Verfahren beruht im Allgemeinen auf denselben Principien, nach welchen die Darstellung der organischen Basen aus ihren Muttersubstanzen geschieht. Mit ziemlicher Sicherheit lassen sich danach noch Coniin, Nicotin, Anilin, Picolin, Petinin, Morphin, Codeïn, Brucin, Strychnin, Veratrin, Colchicin, Delphinin, Emetin, Solanin, Aconitin, Atropin und Hyoscyamin, überhaupt alle organischen Basen, deren Eigenschaften näher gekannt sind, nachweisen.

Hat man die organische Base in dem Inhalt des Magens und der Eingeweide oder in anderen breiartigen Materien aufzusuchen, so erwärmt man sie mit dem doppelten Ge-

(1) J. chim. méd. [3] VII, 458; Pharm. Centr. 1852, 48. — (2) Aus dem Bullet. de l'académie de médecine de Belgique IX, 304 in Jahrb. pr. Pharm. XXIV, 313. — (3) J. chim. méd. [3] VII, 411.

Auffindung organischer Basen in gerichtlichen Fällen.

wicht starken Alkohols unter Zusatz von 0,5 bis 2 Grm. Weinsäure oder Oxalsäure auf 70 bis 75° (Gewebe von Organen, Herz, Leber, Lunge u. s. w. befeuchtet man im fein zertheilten Zustande mit starkem Alkohol, prefst aus, und wiederholt diefs bis zur Erschöpfung von allen löslichen Substanzen). Nach völligem Erkalten wird abfiltrirt, das Unlösliche mit starkem Alkohol nachgewaschen und das Filtrat im Vacuum oder in einem Luftstrom bei einer 35° nicht übersteigenden Temperatur verdunstet. Enthält der Verdampfungsrückstand fette Materien oder andere unlösliche Stoffe, so bringt man die Flüssigkeit von Neuem auf ein befeuchtetes Filtrum, und verdampft das Filtrat sammt Waschwasser im leeren Raum oder unter einer Glocke über Schwefelsäure nahezu zur Trockne. Der Rückstand wird nun mit kaltem absolutem Alkohol erschöpft, der Alkohol an der Luft oder besser im leeren Raum abgedunstet, und zu dem in wenig Wasser gelösten sauren Rückstand so lange gepulvertes reines zweifach-kohlens. Kali oder -Natron zugefügt, als noch Aufbrausen stattfindet. Das Ganze wird nun mit dem 4- bis 5fachen Volum Aether geschüttelt und zur Klärung hingestellt. Von dem oben aufschwimmenden klaren Aether überläfst man etwas auf einem Uhrglas der freiwilligen Verdunstung, wo, wenn die verdächtige Substanz überhaupt eine organische Base enthielt, ein Rückstand bleibt, der entweder flüssig und flüchtig oder fest und nicht flüchtig ist (1).

(1) Stas warnt vor der Anwendung von dreibasisch-essigs. Bleioxyd oder Thierkohle zur Entfärbung und Entfernung fremdartiger Stoffe aus den Flüssigkeiten, welche auf organische Basen zu untersuchen sind. Durch das Bleisalz werden einerseits die fremdartigen Materien nicht völlig ausgefällt, und andererseits erzeuge der zur Ausfällung des Bleiüberschusses dienende Schwefelwasserstoff mit noch gelösten organischen Materien an der Luft wie in gelinder Wärme sich färbende Verbindungen, die den später abzuscheidenden Körpern sehr fest anhängen und ihnen einen fauligen Geruch ertheilen. — Durch Anwendung der Thierkohle setze man sich der Gefahr aus, die organische Base ganz zu verlieren, da sie den Auflösungen, neben den färbenden und riechenden Materien,

Auffindung organischer Basen in gerichtlichen Fällen.

Ist eine *flüssige organische Base* vorhanden, so bleiben nach dem Verdampfen des Aethers auf dem Uhrglas schwache ölige Streifen, die sich nach und nach zu einem Tropfen ansammeln und die in gelinder Wärme durch ihren unangenehmen, stechenden, erstickenden oder reizenden Geruch an eine flüchtige Base erinnern. Man fügt in diesem Fall dem Inhalt des Gefäfses, aus dem man die Probe Aether abgegossen hatte, ein bis zwei Cubikcentimeter starke Kali- oder Natronlauge zu, schüttelt von Neuem, giefst nach dem Ablagern den Aether ab und wiederholt die Behandlung mit Aether noch drei bis viermal bis zur Erschöpfung des Gemenges. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden nun mit 1 bis 2 Cubikcentim. verdünnter Schwefelsäure (1 Säure auf 5 Wasser) vermischt, der nach dem Ablagern oben aufschwimmende Aether von der sauren Flüssigkeit decanthirt und letztere nochmals mit Aether gewaschen. Da schwefels. Ammoniak, -Nicotin, -Anilin, -Picolin und -Petinin ganz unlöslich in Aether sind, so enthält die saure wässerige Flüssigkeit die Base als schwefels. Salz; schwefels. Coniin kann zum kleineren Theil im Aether gelöst sein, zum gröfseren Theil ist es ebenfalls im sauren Wasser enthalten. In dem Aether sind noch alle thierischen Materien, welche er der alkalischen Flüssigkeit entzogen hat, gelöst; er hinterläfst bei freiwilliger Verdunstung einen geringen, schwach gelb gefärbten Rückstand von widrigem animalischem Geruch, und in dem Fall auch schwefels. Coniin, wenn diese Base zugegen war. — Zur Abscheidung der Base aus dem sauren schwefels.

gleichzeitig die organischen Basen entziehe. — Gleichwohl ist die Thierkohle, gerade in Folge dieser Eigenschaft, ein ausgezeichnetes Mittel, um aus grofsen Mengen Flüssigkeit manche bitter schmeckende organische Basen, wie Strychnin z. B. (nach Versuchen von Graham u. A. W. Hofmann, die im Jahresber. f. 1852 zu besprechen sind), so vollkommen zu entfernen, dafs sie mit gröfserer Sicherheit in der hierzu verwendeten Thierkohle nachgewiesen werden können, als in dem grofsen Volum der ursprünglichen Flüssigkeit oder dem Verdampfungsrückstand derselben.

Auffindung organischer Basen in gerichtlichen Fällen.

Salz versetzt man dieses mit concentrirter Kali- oder Natronlauge und behandelt wieder mit reinem Aether, welches die freigewordene Base neben Ammoniak aufnimmt. Bei freiwilliger Verdunstung der ätherischen Lösung in möglichst niedriger Temperatur, zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure, entweicht alles Ammoniak, während die Base, deren Natur man nun festzustellen hat, rein zurückbleibt. Stas konnte in dieser Weise noch Nicotin in dem Herzblut eines Hundes nachweisen, dem zwei Cubikcentimeter dieser Base durch den Schlund beigebracht worden waren. Eben so wurde noch Coniin in einer alten Schierlingstinctur nachgewiesen. In Aether gelöstes Coniin verdampft indessen leicht mit ersterem.

Ist eine *feste* und *nicht flüchtige Base* vorhanden, so kann beim Verdunsten des Aethers auf dem Uhrglas ein Rückstand bleiben, oder auch nicht. In letzterem Fall fügt man der Flüssigkeit etwas Kali- oder Natronlauge zu und schüttelt mit mehrmals erneutem Aether, welcher alsdann die Base aufnimmt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt an den Wandungen des Abdampfgefäfses ein fester Körper, in der Regel aber eine farblose milchichte Flüssigkeit, in welcher sich feste Körper suspendirt befinden. Der Geruch des Rückstandes ist animalisch, unangenehm, aber nicht stechend; geröthetes Lackmuspapier wird bleibend davon gebläut. Ist eine feste Base vorhanden, so hat man vor allem zu trachten, sie zur Bestimmung ihrer Form im krystallisirten Zustande zu erhalten. Man überläfst sie zu dem Ende mit einigen Tropfen Alkohol der freiwilligen Verdunstung; nur selten aber ist die so abgeschiedene Base rein genug, um krystallisiren zu können, wefshalb man, zur Absonderung fremdartiger Materien, einige Tropfen mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Wassers zusetzt, wo sich die Masse in der Regel scheidet in einen fettigen, den Gefäfswänden anhaftenden und in einen löslichen, das saure schwefels. Salz der Base enthaltenden Theil. Man decanthirt vorsichtig die saure Flüssigkeit, welche klar und farblos sein mufs, wascht mit einigen Tropfen sauren Wassers

Auffindung organischer Basen in gerichtlichen Fällen.

nach und verdampft das Ganze bis auf drei Viertheile im leeren Raum oder über Schwefelsäure. Die rückständige Flüssigkeit vermischt man nun mit einer sehr concentrirten Lösung von reinem kohlens. Kali und behandelt das Ganze mit wasserfreiem Alkohol, welcher die Base aufnimmt und sie nach dem Abdampfen krystallisirt und mit den ihr zukommenden und sodann festzustellenden Eigenschaften zurückläfst. Stas giebt an, in dieser Weise ohne Schwierigkeit Morphin, Codeïn, Strychnin, Brucin, Veratrin, Emetin, Colchicin, Aconitin, Atropin und Hyoscyamin, die vorher mit fremden Substanzen gemengt waren, isolirt zu haben, das Morphin selbst aus den Organen einer seit 13 Monaten beerdigten Leiche.

Auch Orfila (1) beschreibt Versuche zur Nachweisung des Nicotins in den Organen von Thieren, die mit dieser Base vergiftet waren. Sein Verfahren kommt im Wesentlichen mit dem von Stas beschriebenen überein.

Opium.

Riegel (2) hält das von Guillermond (3) beschriebene Verfahren zur Prüfung des Opiums auf seinen Morphingehalt für das zweckmäfsigste. Er zieht es jedoch vor, das Narcotin von dem Morphin nicht durch Decanthiren, sondern durch Behandeln mit wasserfreiem Aether oder mit Chloroform, worin das Morphin unlöslich sei, zu trennen.

Chinarinden.

A. Buchner d. ä. (4) hat eine Anzahl von Versuchen angestellt zur Ermittelung eines abgekürzten Verfahrens der Prüfung von Chinarinden auf Chiningehalt. Er kocht die Rinde mit stark verdünnter Schwefelsäure (auf 1 Unze Rinde 12 Unzen Wasser und ½ Scrupel verdünnter officineller Schwefelsäure) aus, fällt das Filtrat mit Ammoniak oder kohlens. Natron und wägt den getrockneten Niederschlag.

Harnstoff.

Vermischt man, nach Liebig (5), eine mit Kalilauge stark alkalisch gemachte Auflösung von reinem Harnstoff

(1) J. chim. méd. [3] VII, 397. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XXIII, 202. — (3) Jahresber. f. 1849, 607. — (4) Repert. Pharm. [3] VIII, 145; Pharm. Centr. 1851, 573. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXXX, 123; Pharm. Centr. 1852, 288.

tropfenweise mit Sublimatlösung, so erhält man einen blendend weifsen Niederschlag einer Verbindung von Harnstoff mit Quecksilberoxyd. Diese ist so wenig in Wasser löslich, dafs mit Hülfe dieses Verfahrens $\frac{1}{5000}$ Harnstoff in einer Flüssigkeit mit Sicherheit angezeigt werden kann. Aus Harn kann damit aller Harnstoff vollständig niedergeschlagen werden. Ein Verfahren zur leichten und sicheren Bestimmung des Harnstoffs wird im folgenden Jahresbericht Besprechung finden.

Harnstoff.

Heller (1) hat in einer längeren, keinen Auszug gestattenden Abhandlung die chemischen und physikalischen Verhältnisse zusammengestellt, welche bei einer Untersuchung des Harns, insbesondere für pathologische Zwecke, zu beachten sind. — Dugend (2) will aus dem Eisengehalt des durch Erhitzen mit chlors. Kali eingeäscherten Harnrückstands die Gegenwart von Blut in demselben erschliefsen.

Harn.

Dubrunfaut (3) hat die verschiedenen Methoden beschrieben, deren er sich zur Bestimmung des Zuckers bedient. Die erste Methode besteht darin, die Menge des Zuckers aus der bei der Gährung entstehenden Menge Alkohol zu ermitteln; zur quantitativen Bestimmung des in dem zu untersuchenden Zucker enthaltenen krystallisirbaren und des unkrystallisirbaren Zuckers läfst er einmal den Gesammtgehalt an Zucker gähren, ein anderesmal nur den krystallisirbaren Zucker, nachdem er den unkrystallisirbaren durch Aetznatron zerstört hat. Die zweite Methode gründet sich darauf, den unkrystallisirbaren Zucker geradezu, und den krystallisirbaren nach seiner Umwandlung mittelst Säuren, durch Aetznatron zu zerstören, und die dazu verwendete Menge Aetznatron alkalimetrisch zu ermitteln. Die dritte Methode besteht darin, aus dem Aschengehalt einer Zucker-

Zucker.

(1) Aus der allgem. medic. Centralzeitung 1850 im Arch. Pharm. [2] LXVI, 186. — (2) Arch. Pharm. [2] LXVIII, 278. — (3) Compt. rend. XXXII, 249; Instit. 1851, 59; Dingl. pol. J. CXXI, 299; Pharm. Centr. 1851, 278.

Zucker. art, und namentlich aus der Menge Schwefelsäure, welche durch die Asche neutralisirt wird, auf den Gehalt der Zuckerart an Melasse zu schliefsen. Die vierte Methode besteht in der Anwendung des optischen Saccharimeters, wobei er einfach die Drehung der Polarisationsebene durch die Lösung des zu untersuchenden Zuckers bestimmt, nachdem er den unkrystallisirbaren Zucker vorher mittelst Alkali zerstört hat; er verwirft Clerget's Methode (1), den Gehalt an krystallisirbarem Zucker durch die Bestimmung der Drehung der Polarisationsebene zu ermitteln, welche die Lösung des zu untersuchenden Zuckers vor und nach der Umwandlung des darin enthaltenen krystallisirbaren Zuckers durch Säuren ausübt. Dubrunfaut's Abhandlung ist indefs bis jetzt nur auszugsweise erschienen. — Clerget (2) hat die Vorzüglichkeit seiner Methode vertheidigt, und namentlich Dubrunfaut's dritte Methode kritisirt. — Indefs hält auch Péligot (3) die nach Clerget's Methode erhaltenen Resultate für nicht zuverlässiger, als die Bestimmung des Gehalts des zu untersuchenden Zuckers an krystallisirtem Zucker aus der Differenz, nach Ermittelung des in dem zu untersuchenden Zucker vorhandenen Wassers, der unlöslichen Verunreinigungen, der färbenden, eiweifsartigen oder gummiartigen Beimengungen (durch Fällen derselben mit nicht überschüssigem basisch-essigs. Bleioxyd und Bestimmung, wie viel organische Substanz in dem getrockneten Niederschlag enthalten ist) und der Asche. Payen (4) erklärt gleichfalls die Bestimmung des krystallisirten Zuckers in den Zuckerarten des Handels mittelst der optischen Probe für nicht ganz zuverlässig, und beharrt (5) den Entgegnungen Clerget's (6) gegenüber bei dieser Ansicht. Dubrun-

(1) Jahresber. f. 1849, 122. — (2) Compt. rend. XXXII, 305; Instit. 1851, 69; Dingl. pol. J. CXXI, 303. — (3) Compt. rend. XXXII, 423. — (4) Compt. rend. XXXII, 454. — (5) Compt. rend. XXXII, 503. 547. 591. 623. — (6) Compt. rend. XXXII, 502. 546. 590. 622.

Zucker.

faut (1) erörtert ferner, dafs namentlich die Gegenwart von Asparagin in dem Runkelrübensaft die Bestimmung des darin enthaltenen krystallisirbaren Zuckers mittelst der optischen Probe unsicher mache. Clerget (2) giebt an, dafs man defsungeachtet mittelst der optischen Untersuchung, wenn diese passend abgeändert werde, den Gehalt an krystallisirbarem Zucker richtig bestimmen könne; zur Besprechung der hierzu von ihm vorgeschlagenen Abänderungen seines Verfahrens müssen wir die Mittheilung seiner ausführlicheren Abhandlung abwarten.

Soubeiran (3) hat Erweiterungen und Anwendungen seines Verfahrens (4), einzelne Syruparten zu untersuchen, mitgetheilt.

Donaldson (5) beschreibt ein Verfahren zur Prüfung einer Flüssigkeit (Harn) auf Zucker, das sich von der Trommer'schen Probe nicht wesentlich unterscheidet. — Riegel (6) theilt mit, dafs nach Böttger eine auch nur wenig Traubenzucker enthaltende Flüssigkeit beim Erwärmen mit Wismuthweifs schwarzbraun und der sich absetzende Niederschlag graubraun werde, was zur Nachweisung des Traubenzuckers dienen könne. Rohrzucker bewirkt kaum eine Veränderung.

Chloroform.

Die Nachweisung des Chloroforms in der Art, wie sie von Ragsky (7) beschrieben ist, gelingt nach Duroy (8) nur dann sicher, wenn man das Blut unmittelbar nach der Einathmung oder sogleich nach dem Tode des Thieres anwendet, aber nicht mehr nach 24 Stunden. Duroy schlägt defshalb vor, durch die auf Chloroform zu prüfenden Materien einen kalten Luftstrom und die davon aufgenommenen

(1) Compt. rend. XXXII, 857; J. pr. Chem. LIII, 508; Dingl. pol. J. CXXI, 305; Pharm. Centr. 1851, 588. — (2) Compt. rend. XXXIII, 32; Dingl. pol. J. CXXI, 307. — (3) J. pharm. [3] XX, 401. — (4) Jahresber. f. 1850, 618. — (5) J. chim. méd. [3] VII, 641; Pharm. Centr. 1852, 48. — (6) Jahrb. pr. Pharm. XXII, 19. — (7) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 992. — (8) J. pharm. [3] XIX, 231; Repert. Pharm. [3] VIII, 24; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 228.

Chloroform. Chloroformdämpfe zuerst durch eine glühende Porcellanröhre und dann durch eine Auflösung von salpeters. Silberoxyd zu leiten, wo sich Chlorsilber niederschlägt. Oder man destillirt jene Materien bei guter Abkühlung mit 5 bis 10 Grm. Aether, der alles Chloroform aufnimmt, und verbrennt das Destillat in einem von Duroy beschriebenen Apparat, wo die mit salpeters. Silberoxyd in Berührung kommenden Verbrennungsproducte Chlorsilber ausfällen.

Indigo. R. Lindenlaub (1) hat die von Bolley (2) beschriebene Indigprobe in der Art modificirt, dafs er der Auflösung des Indigs statt der Salzsäure eine Auflösung von schwefligs. Natron und dann erst die titrirte Auflösung von chlors. Kali zumischt, bis Entfärbung eintritt. Man verdünnt von der Indiglösung (1 Grm. Indig und 10 Grm. rauchende Schwefelsäure auf 200 CC. gebracht) 50 CC. mit 200 CC. Wasser, erhitzt in einer Porcellanschale auf 50°, versetzt mit 50 CC. einer Auflösung von schwefligs. Natron und tröpfelt endlich unter Umrühren die titrirte Auflösung des chlors. Kalis (4 Grm. KO, ClO_5 auf 400 CC. Flüssigkeit) zu, bis vollständige Entfärbung erfolgt ist.

Filtrirpapier. L. R. Fellenberg (3) beschreibt das von ihm angewendete Verfahren zur Darstellung völlig aschenfreier Filter. Die geschnittenen und zwischen zwei Glasplatten liegenden Filter werden nach einander durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, sodann (4- bis 5 mal) mit reinem Wasser, alsdann in einer Platinschale (und ohne Glasplatten) mit verdünnter Flufssäure und zuletzt wieder mit Wasser so lange erschöpft, bis das Waschwasser weder auf Lackmus noch auf Silbersolution reagirt. Pariser Filtrirpapier (*Papier Joseph*), dessen Asche hauptsächlich aus Gyps besteht, läfst sich nicht in dieser Weise aschenfrei erhalten.

(1) J. pr. Chem. LIV, 118; Pharm. Centr. 1852, 122. — (2) Jahresber. f. 1850, 618. — (3) Mittheil. der Berner naturf. Gesellsch., 1851, April, 105.

Apparate.

Meillet (1) beschrieb einen Wasserbadtrichter zum Heifsfiltriren; E. Robiquet (2) eine Abänderung am gewöhnlichen Verdrängungsapparat; J. P. Norton (3) ein Sandbad mit Wasserbad und Destillirapparat; J. J. Pohl (4) eine Gaslampe für den Gebrauch in chemischen Laboratorien; A. W. Hofmann (5) eine Gaslampe, welche einen Brenner zum Erhitzen von Gefäfsen und einen Brenner für eine Löthrohrflamme bequem vereinigt; Th. Gerding (6) eine Glasbläserlampe, welcher der Luftstrom durch ein Centrifugalgebläse geliefert wird.

Ueber eine neue Construction von Aspiratoren vgl. S. 112.

Regenwasser.

Ueber die Anwesenheit von Jod im Regenwasser vgl. S. 319 f., von Salpetersäure S. 323, von Ammoniak S. 330. — Nach R. A. Smith (7) ist in dem Regenwasser, welches in Städten fällt, auch Schwefelsäure enthalten; Versuche, die in Manchester angestellt wurden, ergaben auf die Gallone Regenwasser 0,4 bis 1,06 Grains Schwefelsäure, 0,396 bis 0,530 Grains Chlor, 0,8 bis 3 Grains unorganische Substanz überhaupt, und auch erhebliche Mengen organischer, ölartiger Materie. In einem Bericht über die Luft und das Wasser in Städten bespricht R. A. Smith (8) namentlich die Verunreinigungen des Wassers, und die Art und Weise, wie das unreine Regenwasser und Oberflächenwasser bei Circulation in den tieferen Schichten durch Filtration und Zerstörung der organischen Materie gereinigt wird. Er betrachtet Wasser, welches auf diese Art, aber nicht allzu tief eindringend, gereinigt wurde, als das zum

(1) J. pharm. [3] XIX, 140. — (2) J. pharm. [3] XX, 168; Dingl. pol. J. CXXII, 108. — (3) Sill. Am. J. [2] XII, 52. — (4) Wien. Acad. Ber. VI, 576 (1851, Mai). — (5) Chem. Soc. Qu. J. IV, 39; Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 226. — (6) Arch. Pharm. [2] LXVIII, 281; Pharm. J. Trans. XI, 472. — (7) Instit. 1851, 311. — (8) Report of the 21. British Assoc. for the advancement of science, 66.

Gebrauch sich am besten eignende, da das Regenwasser die Unreinigkeiten der Luft, das Oberflächenwasser alle Arten von Beimischungen, das Wasser aus zu tiefen Schichten aber allzuviel unorganische Substanz in Lösung enthalte.

Meerwasser.

Riegel (1) fand in 1000 Theilen Meerwasser, etwa 1000 Meter von der rechten Uferküste bei Havre in 1 Meter Tiefe geschöpft, von 1,0223 spec. Gew., 31,5865 (direct bestimmt 31,495) feste Bestandtheile :

KCl	NaCl	MgBr	CaCl	MgCl	CaO,SO_3	MgO,SO_3	CaO,CO_2	MgO,CO_2	Fe_2O_3
0,3073	24,6323	0,1475	0,4387	2,5637	1,0968	2,1458	0,1760	0,0784	Spur

A. Hayes (2) hat über die verschiedenen Eigenschaften des Meerwassers am Spiegel und in der Tiefe Mittheilungen gemacht. Das Meerwasser enthält an seiner Oberfläche mehr Sauerstoff, als 100 bis 200 Fufs tief unter derselben. An seiner Oberfläche wirkt das Wasser am kräftigsten oxydirend ein, z. B. auf den Kupferbeschlag der Schiffe, während Kupfer-, Bronze-, Messing- und Silbermünzen in der Tiefe mit Krusten überzogen werden, die kein Oxyd oder Chlorid, sondern Schwefelmetalle enthalten. Silbermünzen, die 35 Jahre lang 50 bis 80 Fufs tief von Meerwasser überdeckt waren, zeigten eine krystallinische Kruste, bestehend aus Schwefelkupfer, Schwefelsilber und Schwefelgold. Die Entstehung der Schwefelmetalle leitet Hayes ab von der Reduction der schwefels. Salze des Meerwassers durch die im Flufswasser zugeführten organischen Substanzen.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Deutsche und österreichische.

Liebig (3) hat die Schwefelquellen von *Aachen* untersucht : Die Kaiserquelle (A), die Corneliusquelle (B), die Rosenquelle (C), die Quirinusquelle (D); in allen ist auch kohlens. Manganoxydul, Fluorcalcium und Ammoniak in unwägbarer Menge enthalten. Will (4) untersuchte die Schwefelquelle zu *Weilbach* in Nassau (E), welche auch

(1) Jahrb. pr. Pharm. XXII, 5. — (2) Sill. Am. J. [2] XI, 241; Chem. Gaz. 1851, 166; Dingl. pol. J. CXXII, 55; Pharm. Centr. 1851, 676. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 94; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 916; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 218; J. pharm. [3] XX, 315. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 93; Pharm. Centr. 1852, 287.

Spuren von Fluorcalcium, kohlens. Manganoxydul und Ammoniak enthält. 1000 Theile enthalten:

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Deutsche und österreichische.

	A	B	C	D	E
Spec. Gewicht	1,00349	1,00305	1,00315	1,00327	?
Temperatur	55°	45°,4	47°	49°,7	13°,7
Chlornatrium	2,63940	2,46510	2,54588	2,59595	0,28674
Bromnatrium	0,00360	0,00360	0,00360	0,00360	0,00066
Jodnatrium	0,00051	0,00048	0,00049	0,00051	Spur
Chlorkalium	—	—	—	—	0,02422
Schwefelnatrium	0,00950	0,00544	0,00747	0,00234	0,01654 *)
Kohlens. Natron	0,65040	0,49701	0,52926	0,55267	0,33005
„ Kalk	0,15851	0,13178	0,18394	0,17180	0,25651
„ Magnesia	0,05147	0,02493	0,02652	0,03346	0,21633
„ Strontian	0,00022	0,00019	0,00027	0,00025	Spur
„ Lithion	0,00029	0,00029	0,00029	0,00029	0,00670
„ Eisenoxydul	0,00955	0,00597	0,00597	0,00525	0,00205
Schwefels. Natron	0,28272	0,28664	0,28225	0,29202	—
„ Kali	0,15445	0,15663	0,15400	0,15160	0,03740
Phosphors. Thonerde	Spur	Spur	Spur	Spur	0,00119
Kieselerde	0,06611	0,05971	0,05930	0,06204	0,01585
Organische Materie	0,07517	0,09279	0,09151	0,09783	0,06368
Summe der fixen Bestandth.	4,10190	3,73056	3,89075	3,96961	1,25792
Directe Bestimmung	3,9242	3,7679	3,77008	3,8264	?

*) entsprechend 0,0072 Schwefelwasserstoff. 1000 Wasser enthalten auch 0,47008 Kohlensäure. Bei der Quellentemperatur sind in 1000 Cubikcentimeter Wasser 4,8 CC. Schwefelwasserstoffgas und 248 CC. Kohlensäuregas.

100 Volume der durch Auskochen bei Luftabschlufs erhaltenen Gase enthalten nach Bunsen's Bestimmung:

	A	B	C	D
Stickstoff	9,00	7,79	9,14	6,41
Kohlensäure	89,40	92,21	90,31	93,25
Grubengas	0,37	Spur	0,55	0,26
Schwefelwasserstoff	0,00	0,00	0,00	0,00
Sauerstoff	1,23	0,00	0,00	0,00

100 Volume der im Wasser aufsteigenden Gase enthalten:

	A	B
Stickstoff	66,98	81,68
Kohlensäure	30,89	17,60
Grubengas	1,82	0,72
Schwefelwasserstoff	0,31	0,00
Sauerstoff	0,00	0,00

1000 Cubikcentimeter Wasser enthalten bei 0° und 760mm Druck an absorbirten Gasen, die durch Kochen im luftleeren Raume entwickelt werden:

	A	B	C	D
Stickstoff	12,78cc	12,54cc	14,71cc	7,31cc
Kohlensäure	126,94	148,46	145,40	106,30
Grubengas	0,52	Spur.	0,89	0,30
Schwefelwasserstoff	—	—	—	—
Sauerstoff	1,76	—	—	0,09
Summe	142,00	161,00	161,00	114,00

1000 Cubikcentimeter Wasser enthalten im Ganzen an freier (und halbgebundener) Kohlensäure:

A	B	C	D
251,5cc	283cc	252cc	154cc

Brunnen-, Quell- und Flußwasser. Deutsche und österreichische.

Fresenius (1) untersuchte die Mineralquellen zu *Ems*: den Kesselbrunnen (A), das Krähnchen (B), den Fürstenbrunnen (C), die neue Quelle (D). In 1000 Theilen Wasser sind enthalten (der Gehalt an Gasen, wobei auch hier in der freien Kohlensäure die zur Bildung saurer kohlens. Salze nöthige mit einbegriffen ist, ist bezogen auf 1000 Grm. Wasser und ausgedrückt in Cubikcentimetern für die Quellentemperatur) :

	A	B	C	D
Spec. Gewicht	1,00310	1,00293	1,00312	1,00314
Temperatur	46°,2	29°,5	35°,2	47°,5
Chlornatrium	1,01179	0,92241	0,98320	0,94664
Jodnatrium	Spur	Spur	Spur	Spur
Bromnatrium	?	?	?	?
Schwefels. Natron	0,00080	0,01794	0,02019	0,01405
„ Kali	0,05122	0,04279	0,03925	0,05684
Kohlens. Natron	1,39818	1,36507	1,43551	1,47850
„ Kalk	0,16393	0,15594	0,16060	0,16194
„ Magnesia	0,12333	0,12926	0,13189	0,13918
„ Eisenoxydul	0,00263	0,00157	0,00192	0,00225
„ Manganoxydul	0,00045	0,00068	0,00057	0,00113
„ Baryt „ Strontian	0,00040	0,00012	0,00023	0,00028
„ Lithion	Spur	Spur	Spur	Spur
Phosphors. Thonerde	0,00125	0,00042	0,00044	0,00142
Kieselerde	0,04750	0,04945	0,04919	0,04927
Summe der festen Bestandth.	2,80148	2,68565	2,82299	2,85150
Directe Bestimmung	2,75780	2,62746	2,76785	2,81171
Freie Kohlensäure	944,1cc	999,1cc	933,0cc	914,4cc

Fresenius theilt noch folgende Analysen der Absätze mit, welche das Wasser des Kesselbrunnens liefert :

Rother Ocher, näher an der Quelle sich absetzend, enthielt bei 100° getrocknet 39,7260 pC. Eisenoxyd; 0,2849 Manganoxyd und kohlens. Manganoxydul, als ersteres berechnet; 7,9512 kohlens. Kalk; 1,6341 kohlens. Magnesia; 0,0806 kohlens. Baryt; 0,0831 kohlens. Strontian; 0,3894 schwefels. Baryt; 2,5707 phosphors. Thonerde; 2,4332 Phosphorsäure (an

(1) Jahrbücher des Vereins f. Naturkunde im Herzogthum Nassau, 7. Hft., 145; Untersuchungen der Mineralwasser des Herzogthums Nassau, II, Wiesbaden 1851 (wo auch die früheren Analysen zusammengestellt sind); theilweise im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 249.

Eisenoxyd gebunden); 0,1189 Arsensäure (an Eisenoxyd gebunden); 0,0419 Kupferoxyd; 0,0764 Bleioxyd; 3,1471 Kieselerde (in die salzs. Lösung übergegangen); 32,6820 in Salzsäure unlöslichen unorganischen Rückstand (Kieselerde, Thon, Sand); 2,2158 organische Substanzen und Wasser im Thon; 6,5647 Wasser (mit dem Eisenoxyd u. a. verbunden; aus dem Verlust bestimmt). Fluor war darin nicht nachzuweisen.

Krystallinischer *Kalksinter*, entfernter von der Quelle sich absetzend, enthielt bei 100° getrocknet 92,3250 pC. kohlens. Kalk; 7,0010 kohlens. Magnesia; 0,1481 kohlens. Baryt; 0,0082 kohlens. Strontian; 0,1434 Eisenoxyd; 0,1134 kohlens. Manganoxydul und Manganoxyd, als letzteres berechnet; 0,0856 Thonerde; 0,1103 Phosphorsäure, an Eisenoxyd und Thonerde gebunden; Spuren von Arsensäure; Spuren von Fluorcalcium; 0,1120 in Wasser unlöslichen Rückstand (Kieselerde, Thon, Sand); Summe 100,0470.

J. S. Muspratt (1) fand in 1 Gallone (dem von 70000 Grains Wasser erfüllten Raume) des Wassers der Hauptquelle von *Baden-Baden* (spec. Gew. 1,00284; Temperatur 67°,5) 132,644 Grains Chlornatrium; 13,720 Chlorkalium; 11,040 Chlorcalcium; 5,236 schwefels. Magnesia; 14,184 kohlens. Kalk; 2,947 Kieselerde; 1,356 kohlens. Eisenoxydul; Spuren von Thonerde, phosphors. Kalk und organischer Materie (Summe der festen Bestandtheile 181,127); ferner 4,5 (engl.) Cubikzoll Kohlensäure.

Pettenkofer (2) untersuchte die Adelheidsquelle zu *Heilbrunn* in Oberbayern (A); Gorup-Besanez (3) das Mineralwasser zu *Steben* im bayrischen Voigtlande (B), worin auch Arsen, Zinn (?), Kupfer, Mangan, Thonerde, Phosphorsäure, Fluor, Quellsatzsäure, stickstoffhaltige organische Substanz in unwägbarer Menge enthalten sind.

(1) Pharm. J. Trans. XI, 151. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 183, wo auch die früheren Analysen zusammengestellt sind. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 50; Pharm. Centr. 1851, 718.

Brunnen-, Quell- und Flußwasser. Deutsche und österreichische.

Th. Poleck (1) untersuchte die Mineralquelle von *Nieder-Langenau* in der Grafschaft Glatz (C), und theilte auch eine von Duflos ausgeführte Analyse (D) dieses Wassers mit; beide fanden darin auch Spuren von Arsen (nach Duflos ist etwa 1 Gran arsenige Säure in 11328 Pfunden Wasser enthalten). Die folgende Zusammenstellung giebt für 1 Pfund = 7680 Gran den Gehalt an festen Bestandtheilen in Gran, den an Gasen in A in Cubikcentimetern für 0° und 760mm Druck, für B bis D in Gran.

	A	B	C	D
Spec. Gew.	?	1,00094	1,00136	?
Temperatur	?	10°,4	10°	?
Jodnatrium	0,2199	—	—	—
Bromnatrium	0,3678	—	—	—
Chlornatrium	38,0684	0,0211	0,06896	0,06912
Chlorkalium	0,0200	—	—	—
Schwefels. Kali	—	—	0,22456	0,22886
„ Natron	0,0480	0,0784	—	—
Kohlens. Natron	6,2168	0,4927	1,28041	1,27480
„ Lithion	—	—	0,00299	—
„ Kalk	0,5840	1,6734	2,79974	2,79552
„ Magnesia	0,1440	0,6920	1,36688	1,38240
„ Eisenoxydul	0,0720	0,3142	0,28915	0,28876
„ Manganoxydul	—	—	0,03878	0,03072
Phosphors. Thonerde	—	—	0,00960	Spur
„ Kalk	Spur	—	—	—
Thonerde	0,1424	—	—	—
Kieselerde	0,1472	0,4708	0,41472	0,41472
Organische Materie	0,1648	0,1152 *)	Spur	—
Summe der festen Bestandth.	46,1953	3,8578	6,49579	6,48490
Freie Kohlensäure	13,18	13,4185	18,56923	21,40416
Kohlenwasserstoff C_2H_4	8,02	—	—	—
Stickstoff	6,54	—	—	—
Sauerstoff	1,38	—	—	—

*) incl. Verlust.

W. Stein (2) analysirte die Heilquellen zu Bad *Elster* im Königreich Sachsen: die Gasquelle (A), die Salzquelle oder Augenquelle (B) und die Trinkquelle oder den Stahlbrunnen (C); in allen fand er auch Spuren von Lithion, Thonerde, Phosphorsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Quell-

(1) J. pr. Chem. LII, 353; Pharm. Centr. 1851, 540. — (2) Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. LXX, 142.

säure, Brom und Jod. Die letzte unter den genannten Quellen untersuchte auch Flechsig (1) mit den unter D angegebenen Resultaten. E. Müller (2) in Arnsberg untersuchte die Quelle bei *Herste* in der Nähe bei Driburg (E); in dem Ocker derselben komme auf 912 Theile Eisenoxyd 1 Theil arsenige Säure (3). Die folgende Zusammenstellung giebt für 1 Pfund = 7680 Gran den Gehalt an festen Bestandtheilen in Gran, den Gehalt an freier Kohlensäure in A bis D in Cubikzoll für die Quellentemperatur, in E in Gran.

	A	B	C	D	E
Spec. Gewicht	?	?	?	1,0053	?
Temperatur	10°	10°	10°	10°	12°,5
Kohlens. Natron	4,189	4,704	3,945	3,992	—
" Lithion	Spur	Spur	Spur	0,521	—
" Kalk	0,995	0,809	1,098	1,361	5,65
" Magnesia	0,620	0,773	1,217	0,601	1,49
" Eisenoxydul	0,340	0,324	0,350	0,468	0,18
" Manganoxydul	0,087	Spur	0,084	0,147	—
Schwefels. Natron	17,669	24,298	22,673	16,025	4,94
" Magnesia	—	—	—	—	6,23
" Kalk	—	—	—	—	12,17
Chlornatrium	10,891	8,150	14,380	11,325	0,39
Chlorkalium	0,077	0,228	0,114	0,293	—
Chlormagnesium	—	—	—	—	1,02
Kieselerde	0,258	0,249	0,338	0,488	—
Organische Substanz	—	—	—	—	0,03
Summe d. festen Bestandth.	35,126	39,535	44,199	35,216	32,20
Freie Kohlensäure	27,6	16	27,6	36,7	26,60

In 1000 Theilen Wasser des Kreuzbrunnens von *Marienbad* (spec. Gew. 1,0091) fand Th. Peters (4) 4,916 schwefels. Natron, 1,510 Chlornatrium, 1,225 kohlens. Natron, 0,341 kohlens. Kalk, 0,636 kohlens. Magnesia, 0,038 kohlens. Eisenoxydul, im Ganzen 8,666 feste Bestandtheile (direct bestimmt 9,19).

(1) Arch. Pharm. [2] LXVIII, 257; Pharm. Centr. 1852, 70. Diese Analyse scheint sich auf die Quelle, ehe diese gefafst wurde, zu beziehen. — (2) Arch. Pharm. [2] LXVIII, 152. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1012 u. 1016. — (4) Zeitschr. Pharm. 1851, 23. Eine Zusammenstellung früherer Analysen des Wassers vom Ferdinandsbrunnen in Marienbad vgl. in Pogg. Ann. LXXX, 317.

Brunnen-, Quell- und Flusswasser. Deutsche und österreichische.

Ragsky (1) hat die Quellen der *Herkulesbäder* im Banat, in dem Csernathale nahe bei *Mehadia* (in der Gegend von Orsova) untersucht : die Herkulesquelle (A), die Carlsbrunnenquelle (B), die Ludwigsquelle (C), die Carolinenquelle (D), die Kaiserquelle (E), die Ferdinandsquelle (F), die Augenbadquelle (G), die schwarze Quelle (H), die Francisciquelle (I), die warmen Quellen über dem Wasserfall (K). Die Eigenschaften und Zusammensetzung dieser Wasser sind etwas wechselnd. Die Resultate der Analysen sind im Folgenden angegeben für 16 Unzen Wasser in Gran (Wiener Gewicht) für die festen Bestandtheile, in Cubikzoll (Wiener Mafs), auf 0° und 760^{mm} Druck reducirt, für die Gase :

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	K
Spec. Gewicht	1,0027	1,0019	1,0024	1,0020	1,0052	1,0050	1,0056	1,0059	1,0067	1,0005
Temperatur .	51°	41°,2	45°,5	30°	55°,6	53°,7	58°,5	46°	42°	44°,4
Schwefels. Kalk	0,645	0,594	0,782	0,580	0,334	0,480	0,643	0,789	0,745	0,980
Kohlens. Kalk	0,364	0,341	0,104	0,629	0,562	0,544	0,420	0,403	0,246	0,140
Chlorcalcium .	7,800	3,560	5,213	5,911	16,134	16,034	19,245	17,002	19,281	0,346
Chlormagnes.	—	—	—	0,981	—	—	—	—	—	—
Chlornatrium .	10,779	7,187	9,916	6,855	31,111	25,348	32,503	37,180	40,084	1,394
Jod- u. Bromverbindungen	Spur	—	Spur	—	—	Spur	—	—	—	—
Kieselerde .	0,142	0,145	0,112	0,249	0,165	0,204	0,178	0,220	0,198	0,135
Summe d. festen Bestandtheile	19,730	11,827	16,127	15,205	48,306	42,610	52,989	55,594	60,554	2,995
Kohlensäure .	0,56	0,48	0,60	0,76	0,62	0,72	0,65	0,60	0,62	0,52
Stickgas . .	0,50	0,59	0,59	0,58	0,58	0,40	0,51	0,53	0,48	0,40
Schwefelwasserstoff . .	—	Spur	0,48	0,65	0,49	0,95	0,70	0,87	0,90	Spur
Kohlenwasserst.	—	—	0,41	0,38	0,88	0,52	0,42	0,40	0,56	—

Englische.

Th. Graham, W. A. Miller und A. W. Hofmann (2) haben dem englischen Ministerium des Innern über das Wasser, welches in *London* verbraucht wird und wel-

(1) Jahrb. d. k. k. österreich. geologischen Reichsanstalt, 1851, II, 93. — (2) Report by the Government Commission on the chemical quality of the supply of water to the Metropolis, London 1851; Chem. Soc. Qu. J. IV, 375.

ches zu weiterer Versorgung dieser Stadt mit Wasser herbeigeführt werden soll, einen umfassenden Bericht abgestattet, und darin die Fragen, welche die Versorgung einer Stadt mit Wasser betreffen, einer gründlichen Besprechung unterworfen. Für das Wasser, welches bisher in London durch verschiedene Gesellschaften zur Vertheilung gebracht wurde und durch Stehenlassen oder auch durch Filtriren gereinigt ist, fanden sie folgende Zusammensetzung; der Gehalt an Bestandtheilen, auch an Kohlensäure, ist in Grains für 1 Gallone Wasser (den durch 70000 Grains Wasser erfüllten Raum) ausgedrückt; die Härte ist in Graden der Clark'schen Scale angegeben, welche in einem früheren Jahresberichte (1) besprochen wurde.

Wasser, welches nicht der Themse entnommen ist.

	New River Water Company	East London Water Company	Kent Water Company	Hampstead Water Company
Kohlens. Kalk	7,82	10,16	7,02	4,95
Schwefels. Kalk	3,23	2,33	11,03	—
Salpeters. Kalk	0,02	0,72	0,07	0,07
Kohlens. Magnesia	1,09	1,51	3,42	3,53
Chlornatrium	1,73	1,76	3,50	6,79
Schwefels. Natron	1,49	0,94	—	15,14
Chlorkalium	—	—	0,44	—
Schwefels. Kali	1,11	1,25	0,70	1,40
Kohlens. Kali	—	—	—	1,80
Kieselerde	0,50	0,62	0,76	0,07
Eisen, Thonerde und phosphors. Salze	Spur	0,47	Spur	Spur
Ammoniak	Spur	Spur	Spur	Spur
Organische Substanz	2,79	4,12	2,61	1,84
Summe dieser Bestandtheile	19,78	23,88	29,55	35,59
Abdampfrückstand, direct bestimmt	19,50	23,51	29,71	35,41
Freie Kohlensäure	7,24	6,19	5,07	6,67
Suspendirte Substanzen	1,49	1,07	—	0,52
Härte	14°,9	15°,0	16°,0	9°,8

(1) Jahresber. f. 1850, 608 ff.

Wasser, welches der Themse entnommen ist.

	Wasser, entnommen bei Thames Ditton	Grand Junction Company, entnommen bei Kew.	West Middlesex Company, entnommen bei Barnes	Chelsea Company, entnommen bei Red-House, Battersea	Southwark u. Vauxhall Company, entnommen bei Red-House, Battersea	Lambeth Company, entnommen bei Lambeth
Kohlens. Kalk . .	11,79	10,90	9,94	9,28	10,57	8,99
Schwefels. Kalk . .	3,06	3,26	4,78	5,61	3,05	2,99
Salpeters. Kalk . .	0,27	Spur	Spur	Spur	0,85	Spur
Kohlens. Magnesia .	1,27	1,17	1,16	1,08	1,29	1,44
Chlornatrium . .	1,10	1,40	1,88	1,47	1,99	1,95
Schwefels. Natron .	—	0,18	—	—	—	—
Chlorkalium . . .	0,67	—	—	0,55	—	—
Schwefels. Kali . .	0,17	0,61	0,48	—	1,34	0,95
Kieselerde . . .	0,62	0,44	1,00	0,71	0,76	1,04
Eisen, Thonerde u. phosphors. Salze	0,09	0,67	0,76	0,29	0,34	0,85
Ammoniak . . .	Spur	Spur	Spur	Spur	0,03	Spur
Organische Substanz	2,29	3,07	2,75	2,38	1,51	2,59
Summe dieser Bestandtheile . . .	21,33	21,70	22,75	21,37	21,28	20,80
Abdampfrückstand, direct bestimmt .	20,78	21,72	22,67	21,28	21,08	20,40
Freie Kohlensäure .	8,25	6,73	5,78	6,15	6,78	8,32
Suspendirte Substanz	—	0,01	0,02	—	1,92	1,15
Härte	14°,22	14°,00	14°,60	14°,44	15°,00	14°,16

Hinsichtlich der Härte machen Graham, Miller und Hofmann darauf aufmerksam, dafs das Wasser manchmal bei dem Gebrauch statt der *vorübergehenden* (von dem Wasser, wie es geliefert wird, angezeigten und oben angegebenen) die *bleibende* annimmt; die Härte des Wassers ändert sich nämlich bei dem Kochen, wenn hierbei saurer kohlens. Kalk zersetzt und kohlens. Kalk ausgeschieden wird; das gekochte Wasser hat dann eine geringere, die bleibende Härte. Sie besprechen weiter gelungene Versuche, durch Zusatz von Kalk zu Wasser den sauren kohlens. Kalk daraus zu entfernen, und so den Gehalt an festen Bestandtheilen und die Härte zu vermindern.

Von dem Medicinalcollegium *(board of health)* war vorgeschlagen worden, weiter noch Wasser nach London zu

führen, welches in dem *Hindhead*-District (Green-Sand Formation) in dem südlichen Theil von Guilford, Surrey, und bei *Farnham* gesammelt werden soll. Graham, Miller und Hofmann untersuchten verschiedene Quellen aus dem *Hindhead*-District mit folgenden Resultaten :

	Quelle, die in d. Sweet-Water fliefst, bei Witley	Critchmere-Quellen	Vellwool, bei Haslemere	„Punch-Bowl," an dem Gipfel des Hindhead.	Barford-Mühlbach	Quelle am Moor, bei Cosford-House
Kohlens. Kalk	—	—	—	—	2,39	8,31
Schwefels. Kalk	1,32	1,07	0,86	0,59	0,40	2,48
Kiesels. Kalk	0,65	—	0,45	1,00	—	1,17
Salpeters. Kalk	—	Spur	—	—	—	—
Kiesels. Magnesia	—	—	—	0,30	—	—
Kohlens. Magnesia	0,48	Spur	Spur	—	0,27	0,60
Chlornatrium	1,14	0,88	0,87	0,74	0,94	1,40
Schwefels. Natron	—	—	0,44	0,04	—	0,22
Chlorkalium	0,31	0,26	—	—	0,03	—
Schwefels. Kali	—	0,03	0,40	0,09	0,20	0,77
Kieselerde	0,45	1,00	0,93	0,10	0,72	—
Eisen, Thonerde u. phosphors. Salze	—	—	—	0,02	0,08	0,08
Organische Substanz	1,11	0,90	1,24	1,30	1,05	0,95
Summe dieser Bestandtheile	5,41	4,14	5,19	4,18	6,08	15,98
Abdampfrückstand, direct bestimmt	5,31	4,37	5,17	4,34	5,65	15,75
Freie Kohlensäure	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Härte	1°,95	1°,86	1°,86	2°,45	2°,70	10°,8

Sie untersuchten ferner das Wasser, welches in *Farnham* verbraucht wird (aus derselben Formation, wie die vorhergehenden Quellen), und Wasser aus der Kalkformation bei *Watford*, welches gleichfalls zum Gebrauch in London vorgeschlagen worden ist; ferner das Wasser, welches in *Gravesend* verbraucht wird, und gleichfalls aus der Kalkformation (von Kent) herrührt.

Brunnen-, Quell- und Flußwasser. Englische.

	Farnham-Wasser	Batchworth-Wasser. (Watford)	Redbourn-Wasser. (Watford)	Gravesend-Wasser
Kohlens. Kalk	0,23	16,13	17,94	18,86
Schwefels. Kalk	1,31	—	0,11	—
Salpeters. Kalk	Spur	0,28	1,06	—
Kohlens. Magnesia	0,64	0,75	0,53	0,28
Chlornatrium	0,93	1,01	0,85	1,94
Schwefels. Natron	0,07	1,31	—	0,74
Chlorkalium	—	—	0,25	—
Schwefels. Kali	0,43	0,44	0,58	0,38
Kiesels. Kali	—	—	—	0,65
Kohlens. Kali	—	0,48	—	—
Kieselerde	0,99	1,59	1,16	0,69
Eisen, Thonerde u. phosphors. Salze	0,88	—	—	0,26
Organische Substanz	1,78	1,26	—	0,73
Summe dieser Bestandtheile	7,26	23,20	22,48	24,53
Abdampfrückstand, direct bestimmt	7,33	22,97	21,63	24,54
Freie Kohlensäure	Spur	7,60	6,24	6,5
Härte	2°,27	18°,1	17°,8	19°,56

Was die Befürchtung betrifft, daſs das Wasser, und namentlich weicheres, aus den bleiernen Röhrenleitungen Blei auflösen und so ungesund werden könne, halten Graham, Miller und Hofmann dieselbe für übertrieben. Sie fanden, daſs Wasser von 3° Härte in Berührung mit Blei nicht so viel davon aufnimmt, daſs schädliche Eigenschaften zu besorgen stehen. Gehalt an schwefels. Salzen schien die auflösende Wirkung des Wassers auf Blei im Allgemeinen nicht zu verringern; Gehalt an Chlorverbindungen und namentlich an salpeters. Salzen erhöhte dieselbe; Gehalt an kohlens. Kalk, der in Kohlensäure gelöst war, verringerte dieselbe am entschiedensten. Gehalt an etwas (nicht allzuviel) Kohlensäure verringert in hohem Grade diese Wirkung, indem er das etwa gelöste Blei als unlösliches kohlens. Bleioxyd sich ausscheiden läſst. Eine Gallone reines Wasser löst höchstens $\frac{1}{10}$ Grain kohlens. Bleioxyd. Aus reinem Wasser, welches möglichst mit Bleioxyd beladen war (es enthielt 6 Grains auf die Gallone), schied sich bei 24 stündigem Stehen an der Luft durch den

Einflufs der atmosphärischen Kohlensäure fast alles Bleioxyd (bis auf $\frac{1}{13}$ Grain) als kohlens. Bleioxyd ab. Gehalt an sich zersetzender organischer Materie ist besonders gefährlich. Leitung durch bleierne Röhren kann für eine einzeln stehende Wohnung gefährlich sein, weil hier eine locale Corrosion des Bleis auf eine verhältnifsmäfsig kleine Menge Wasser Einflufs ausübt; bei den grofsen Wassermassen, die in Städten zur Vertheilung kommen, ist dieser Einflufs nicht zu befürchten.

Nach Nevins (1) sind keineswegs harte Wasser im Allgemeinen ohne Einwirkung auf Blei, sondern je nach der Natur und der Menge der darin enthaltenen Salze verhalten sie sich verschieden. Ein Gehalt an wenig schwefels. Salz, namentlich schwefels. Kalk, schütze das Blei vor Angegriffenwerden; bei Gehalt an viel schwefels. Magnesia greife das Wasser das Blei stark an. Chlorverbindungen befördern die Einwirkung des Wassers auf Blei, namentlich aber lösliche kohlens. Salze. Auch er betrachtet die Anwendung bleierner Leitungsröhren als ungefährlich.

Auch H. M. Noad (2) betrachtet den Gehalt des Wassers an sich zersetzender organischer Substanz als vorzugsweise die Auflösung von Blei begünstigend. Er untersuchte mehrere Wasser, welche die bleiernen Behälter, in die sie geleitet wurden, auffallend stark angriffen: ein Brunnenwasser von *Highgate* (A), ausgezeichnet durch Gehalt an salpeters. Salzen; ein Quellwasser von *Clapham* (B), welches wohl durch Gehalt an organischer Substanz wirkte; Wasser eines artesischen Brunnen zu *Hatton* (C) und des im Irrenhaus zu *Colney-Hatch* (D), deren Wirksamkeit er als auf ihrer alkalischen Reaction beruhend betrachtet. Der Gehalt an festen Bestandtheilen ist in Grains bei A für 1 Pinte, bei B, C und D für 1 Gallone Wasser angegeben.

(1) Pharm. J. Trans. X, 595; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 608. — (2) Chem. Soc. Qu. J. IV, 20.

Brunnen-, Quell- und Flusswasser. Englische.

	A	B	C	D
Kohlens. Kalk	—	15,09	2,120	6,500
„ Magnesia	—	13,97	0,880	1,320
„ Natron	—	—	15,196	7,100
„ Eisenoxydul	—	—	0,480	—
Schwefels. Kali	2,1306	6,79	Spur	2,590
„ Natron	1,1894	10,77	10,456	5,770
„ Kalk	—	15,32	—	4,555
Chlorcalcium	0,7390	—	—	—
Chlormagnesium	—	—	—	4,260
Chlornatrium	1,2040	11,46	9,288	—
Phosphors. Kalk	—	—	Spur	Spur
Salpeters. Kalk	5,0150	—	—	—
„ Magnesia	2,1330	—	—	—
Kieselerde	0,1120	0,24	0,050	0,670
Organische Substanz	—	4,10	—	0,470
Summe der festen Bestandth.	12,5230	77,74	38,470	33,235
„ direct bestimmt	12,57	?	38,6	32,97

J. Smith (1) fand bei Versuchen mit Wasser des Flusses Dee, dafs es auf bereits corrodirtes Blei stärker einwirkt als auf solches mit rein metallischer Oberfläche, und dafs das Blei schneller und mehr angegriffen wird, wenn es abwechselnd mit Wasser und mit Luft in Berührung ist, als wenn es stets vom Wasser überdeckt ist; in dem (aus dem Flusse Dee entnommenen) in Aberdeen durch bleierne Röhren vertheilten Wasser fand er bis zu $\frac{1}{16}$ Grain Blei auf die Gallone, und er betrachtet Wasser, welches weniger als diese Quantität Blei enthält, als unschädlich. In dem Wasser des Flusses *Dee*, einige (engl.) Meilen oberhalb seiner Mündung drei Tage nach heftigem Regen geschöpft, fand er die unter A angegebenen Bestandtheile; in dem Wasser des Flusses *Don*, eine (engl.) Meile oberhalb seiner Mündung geschöpft, die unter B angegebenen Bestandtheile (Wasser des letzteren Flusses, 35 engl. Meilen oberhalb seiner Mündung geschöpft, enthielt 5 feste Bestandth., worin 1,2 organ. Substanz). — J. H. Robson (2) untersuchte das Wasser des 1280 engl. Fufs tiefen artesischen Brunnen zu *Southampton* (C). Alle Bestandtheile sind angegeben in Grains, für 1 Gallone Wasser.

(1) Chem. Soc. Qu. J. IV, 123; im Ausz. Chem. Gaz. 1851, 157; Edinb. Phil. J. LI, 309; Pharm. J. Trans. X, 568; Pharm. Centr. 1851, 686. — (2) Chem. Soc. Qu. J. IV, 7.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Englische.

	A	B	C
Kohlens. Eisenoxydul	—	—	0,4340
„ Kalk	0,850	2,18	9,6180
„ Magnesia	—	—	3,6960
Phosphors. Kalk	0,080	0,38	0,8736
„ Eisenoxyd			—
Schwefels. Kalk	0,121	0,17	3,0590
„ Magnesia	0,323	1,00	—
„ Kali	—	—	2,7870
Chlormagnesium	—	—	2,5760
Chlornatrium	0,670	1,32	62,8040
Chlorkalium			—
Kieselerde	0,140	0,60	0,9310
Organische Substanz	1,816	3,00	4,9000
Summe der festen Bestandtheile	4,000	8,65	91,6286
„ direct bestimmt	?	?	91,175

Französische.

O. Henry d. ä. (1) hat die Heilquellen von *Sail-lès-Chateaumorand* (Dep. der Loire) untersucht : die Quelle du Hamel oder du Saule (A), die Quelle d'Urfé (B), die Römerquelle (C), die Schwefelquelle (D), die eisenhaltige Schwefelquelle (E) und den Stahlbrunnen (Bellety-Quelle; F; diese enthält auch Spuren von Mangan, Ammoniak und Kali. Der Ocker enthält kein Arsen). In 1 Liter Wasser sind an festen Bestandtheilen nach Grammen, an gasförmigen nach Cubikcentimetern :

Mittlere Temperatur	A 34°	B 26°,5	C 27°	D 23°	E 26°,4	F 10°,5
Kiesels. Kali	0,1032	0,1001	0,0816	0,0880	0,0890	—
„ Natron						
Zweifach-kohlens. Kali	0,0482	0,1357	0,0490	0,0260	0,0356	—
„ „ Natron						
Schwefels. Natron	0,0800	0,1440	0,0460	0,1280	0,0940	—
Chlornatrium	0,0903	0,0400	0,0720	0,0950	0,1200	0,012
Chlormagnesium						
Zweifach-kohlens. Kalk	0,1122	0,0700	0,1850	0,1980	0,1260	0,110
„ „ Magnesia						0,040
Jodalkalimetall	0,0030	Spur	Spur	0,0020	Spur	—
Kiesels. Thonerde	0,0100	0,0300	0,0300	0,0250	0,0250	—
„ Lithion						
Kohlens. u. quells. Eisenoxydul	—	—	—	—	—	0,078
Salpeters. Eisenoxyd	—	—	—	—	0,0150	—
Schwefels. Kalk, Thonerde, Kieselerde	—	—	—	—	—	0,050
Stickstoffhalt. organ. Substanz	0,0070	—	—	—	—	0,045
Summe der festen Bestandth.	0,4589	0,5198	0,4616	0,5570	0,5040	0,335
Stickgas	Wenig	Wenig	Wenig	Wenig	Wenig	—
Freie Kohlensäure	Wenig	Wenig	Wenig	Wenig	Wenig	104cc
Schwefelwasserstoff	—	—	—	0,61cc	0,26cc	—

(1) J. pharm. [3] XIX, 104.

Brunnen-, Quell- und Flusswasser. Französische.

Filhol (1) hat die Quellen von *Bagnères-de-Luchon* untersucht. 1 Liter enthält, in Grm. ausgedrückt :

Bezeichnung der Quellen	Bayen	Azémar	Richard (obere Qu.)	Grotte-Supérieure	Blanche	Ferras (obere Qu., Nr. 2)	Pré (Nr. 1)	Bordeu (Nr. 4)	Grotte-Inférieure	La Reine
Schwefelnatr.	0,0777	0,0480	0,0495	0,0314	0,0338	0,0053	0,0750	0,0690	0,0589	0,0550
Schwefeleisen	Spur	0,0022	0,0028	0,0027	0,0011	0,0009	0,0018	0,0003	0,0021	0,0028
Schwefelmang.	Spur	0,0024	0,0018	0,0013	Spur	—	0,0014	Spur	—	0,0033
Schwefelkupfer	Spur	Spur	Spur	—	—	—	—	—	—	Spur
Chlornatrium	0,0829	0,0620	0,0659	0,0723	0,0500	0,0166	0,0941	0,0858	0,0736	0,0674
Jodnatrium	Spur	Spur	Spur	—	—	—	—	—	—	Spur
Schwefels. Kali	Spur	0,0072	0,0088	0,0059	0,0038	0,0109	Spur	—	0,0113	0,0087
„ Natron	Spur	0,0465	0,0101	0,0682	0,0610	0,0580	Spur	—	0,0265	0,0222
„ Kalk	Spur	0,0178	0,0400	—	Spur	0,0212	Spur	—	0,0200	0,0823
Kiesels. Natron	Spur	0,0058	—	0,0094	Spur	—	0,0502	0,0233	Spur	Spur
„ Kalk	0,0220	0,0432	—	0,0376	0,0759	0,0506	0,0434	0,0162	Spur	0,0118
„ Magnesia	Spur	0,0147	Spur	0,0057	0,0067	Spur	0,0070	0,0025	Spur	0,0083
„ Thonerde	Spur	0,0237	0,0292	0,0109	0,0101	Spur	0,0073	0,0078	0,0141	0,0274
Schwefligs. Natr.	Spur	Spur	Spur	—	—	—	—	—	—	Spur
Kohlens. Natron	—	Spur	—	—	—	0,0897	Spur	—	—	Spur
Phosphors. Salz	Spur	Spur	—	—	—	—	—	—	—	Spur
Schwefelwasserstoff	Spur	Spur	—	—	—	—	—	—	—	Spur
Kieselerde	0,0444	0,0076	0,0828	0,0103	0,0005	—	0,0015	0,0262	0,0499	Spur
Organ. Substanz	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Spur
Thonerde	—	—	—	—	—	0,0022	—	—	—	Spur
Im Ganzen	0,2270	0,2811	0,2557	0,2559	0,2429	0,2002	0,2817	0,2806	0,2564	0,2671

O. Henry d. ä. (2) hat den wesentlichen Gehalt der Quellen von *Cransac* (Dep. des Aveyron) an Eisen und Mangan durch neue Versuche bestätigt gefunden (derselbe war in Abrede gestellt worden); er hat ferner (3) die Quellen von *Saint-Denis* bei Blois (Dep. des Loir und Cher) untersucht, und in 1000 Theilen Wasser gefunden :

(1) J. pharm. [3] XX, 81; die Angaben für den Gehalt an festen Bestandtheilen im Ganzen stimmen mit den Summen der einzelnen Bestandtheile nicht immer überein. — (2) J. pharm. [3] XX, 337. — (3) J. pharm. [3] XX, 161; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 748.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Französische.

Temperatur	Quelle Medicis 12°	Quelle Renaulme 14°	Quelle Saint-Denis 14°,5
Zweifach-kohlens. Kalk	0,134	0,150	0,370
„ „ Magnesia	0,027	0,030	0,050
Chlornatrium	0,026	0,170	0,162
Jodalkalimetall	Spur	Spur	Spur
Salpeters. Salz	Spur	Spur	Spur
Quells. Kali und Kalk	0,054	0,034	0,050
Ammoniaksalz	Spur	Spur	Spur
Schwefels. Natron mit wenig schwefels. Kalk	0,018	0,070	0,035
Kieselerde / Thonerde	0,007	0,007	0,044
Quells. und kohlens. Eisenoxydul	0,045	0,057	0,056
Arsen im Ocker	Spur	Spur	Spur
Summe der Bestandtheile	0,311	0,418	0,767
Freie Kohlensäure	$\frac{1}{5}$ Vol.	$\frac{1}{5}$ Vol.	$\frac{1}{6}$ Vol.

Braconnot (1) fand in 1 Liter Wasser der jetzt weiter aufgeräumten Quelle von *Luxeuil* 0,2579 Grm. Chlornatrium; 0,0021 Chlorkalium; 0,0700 schwefels. Natron; 0,0220 Manganoxyd; 0,0350 kohlens. Kalk; 0,0050 schwefels. Kalk; 0,0070 Magnesia; 0,0100 stickstoffhaltige Substanz; 0,0080 Kieselerde und Thonerde; 0,0270 Eisenoxyd, phosphors. und arsens. Eisenoxyd; im Ganzen 0,4440 feste Bestandtheile. Die Quelle war, wie eine Vergleichung der neuen Analyse mit einer vor mehreren Jahren von ihm ausgeführten zeigt, viel reicher an mineralischen Bestandtheilen geworden. Den Ocker dieser Quelle fand er zusammengesetzt aus 52,288 pC. Eisenoxyd; 19,940 phosphors. Eisenoxyd; 2,772 arsens. Eisenoxyd (2); Spuren von stickstoffhaltiger Substanz, kohlens. Kalk, Manganoxyd und Kupfer; 25,000 erdigen Beimengungen.

(1) J. chim. méd. [3] VII, 737. — (2) Fresenius (Jahresber. f. 1850, 624) hatte für den Sinter des Kochbrunnens zu Wiesbaden gefunden, dafs das Arsen darin als Arsensäure, und nicht als arsenige Säure, enthalten ist. Levol (J. pharm. [3] XX, 94) bestreitet, dafs aus dem Gehalt der Flüssigkeit, welche durch Auskochen gepulverten manganhaltigen Ockers mit Aetzkali und Filtriren erhalten werde, an Arsensäure die ursprüngliche Anwesenheit von Arsensäure und die Abwesenheit von arseniger Säure im Ocker gefolgert werden könne; es werde hierbei

Brunnen-, Quell- und Flusswasser. Französische.

A. Chevallier (1) untersuchte (A) das Mineralwasser von *Wattweiler* (Dep. des Oberrheins), Reinsch (2) das von *Sulz* (B) im Elsafs. In 1 Liter Wasser sind, in Grm. ausgedrückt, enthalten:

	A	B
Temperatur	10°	?
Kohlens. Kalk	0,280	0,051251
„ Magnesia	0,160	—
„ Eisenoxydul	0,020	—
„ Natron	—	0,000167
Chlorcalcium	—	0,052815
Chlormagnesium	0,070	0,067487
Chlornatrium	0,060	4,752687
Chlorkalium	—	0,012790
Chloraluminium	—	0,009457
Eisenchlorür	—	0,002986
Bromnatrium	—	0,000031
Jodnatrium	—	0,000008
Schwefels. Kalk	0,100	Spur
„ Natron	0,160	—
Thonerde	0,125	—
Kieselerde		0,000331
Organische Substanz	0,045	Spur
Arsen *), Mangan, Kali- und Ammoniaksalze und Verlust		—
Summe der festen Bestandtheile	1,020	4,970000
Freie Kohlensäure	Unbestimmt	0,092000

*) 1 Milligramm Arsen in 12 Liter Wasser von Wattweiler. Ueber den Arsengehalt des Ockers der Mineralquelle von Wattweiler vgl. Lassaigne im Jahresber. f. 1849, 617.

Bobierre und Moride untersuchten (A) das Mineralwasser von *Kirouars* (3) im Dep. der unteren Seine, 15° warm und von 1,009 spec. Gew., (B) das von *la Bernerie* (4) im Dep. der unteren Loire. In den Ockern beider Quellen ist auch Arsen enthalten. 1 Liter Wasser ergab:

durch den Sauerstoff der Luft, unter dem Einflufs von sich bildendem Manganoxyd, die ursprünglich vorhandene arsenige Säure zu Arsensäure. Er beharrt bei der älteren Ansicht, das Arsen sei als arsenige Säure in den aus Mineralwassern abgesetzten Ockern enthalten. — (1) J. chim. méd. [3] VII, 198. — (2) Aus Jahrb. pr. Pharm. XXI, 3. Heft in Arch. Pharm. [2] LXVII, 47. — (3) Compt. rend. XXXII, 376; Instit. 1851, 90; J. pharm. [3] XX, 244. — (4) Compt. rend. XXXIII, 322; Instit. 1851, 306; Pharm. Centr. 1851, 748.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Französische.

	A	B
Abdampfrückstand	0,401 Grm.	0,350 Grm.
Gas	46,34 C.C.	53 C.C.

100 Abdampfrückstand enthalten :

	A	B
Organische Substanz	7,20	0,4
Kieselerde	7,60	5,8
Schwefelsäure	8,00	9,5
Chlor	3,80	8,5
Magnesium	2,90	—
Thonerde	Spur	0,6
Natrium	18,00	18,0
Calcium	3,72	4,4
Eisenoxydul	3,09	6,3
Chemisch gebundene Kohlensäure und Sauerstoff	45,69	52,0
	100,00	100,0

100 Vol. Gas enthalten :

	A	B
Kohlensäure	55,40	41,78
Stickstoff	34,00	4,90
Sauerstoff	10,60	53,32
	100,00	100,00

Nach Untersuchungen von Hattier (1) über die Mineralquellen von *Bourbon l'Archambault* sind in 1 Liter Wasser der heifsen Quelle (von 51°,1 Temperatur) 0,001 Grm. Jodmetalle und 0,002 Grm. Brommetalle enthalten, in der Quelle Saint-Pardoux und de la Trollière 0,00001 Grm. Jodmetalle; in der Quelle Jonas liefs sich kein Jod nachweisen.

Italiänische.

P. Morin (2) untersuchte das Mineralwasser von *Coëse* in Savoyen (12°,5 Temperatur, 1,00072 spec. Gew.). In 1000 Grm. sind nach ihm enthalten 0,8136 zweifach-kohlens. Natron; 0,0045 zweifach-kohlens. Kali; 0,0151 zweifach-kohlens. Ammoniak; 0,0191 zweifach-kohlens. Magnesia; 0,0115 zweifach-kohlens. Kalk; 0,0033 schwefels. Magnesia; Spuren von phosphors. Kalk; 0,0162 kiesels. Thonerde; 0,0077 Jodmagnesium; 0,0015 Brommagnesium; 0,0034 Chlor, magnesium; 0,0041 Chlornatrium; 0,0020 quells. Eisenoxyd

(1) Compt. rend. XXXII, 20. — (2) J. pharm. [3] XXI, 5; Arch. ph. nat. XVIII, 224.

Brunnen-, Quell- und Flusswasser.

(Summe dieser Bestandtheile 0,9020); 0,0074 in Alkohol lösliches und 0,0048 darin unlösliches Glairin; 4,80 Cubikcentimeter Kohlensäure, 4,40 Sauerstoff, 14,75 Grubengas, 20,65 Stickstoff.

Griechische und Türkische.

Ueber verschiedene Mineralquellen Griechenlands und der Türkei hat Landerer (1) Mittheilungen gemacht. Genauer untersuchte L. Smith (2) eine Anzahl Quellen in Kleinasien, und zwar von denen bei *Brusa* (der Gehalt an festen Bestandtheilen ist für 1 Liter Wasser in Grm. angegeben) :

Bezeichnung der Quellen . . .	Kukurtlu *)	Bademli-Baghtsche.	Kara-Mustapha	Tschekirghe	Gueuzayasma.
Temperatur . . .	83°	84°,5	52°,7	45°	45°
Spec. Gew. . . .	1,00118	1,00116	1,00094	1,00068	1,00122
2f. kohlens. Natron	0,4100	0,4070	0,2600	0,0480	0,2405
" " Kalk .	0,1880	0,1790	0,2380	0,2336	0,2249
" " Magnesia	0,0460	0,0520	Spur	Spur	Spur
" " Eisenoxydul	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Schwefels. Natron	0,1950	0,2000	0,0452	0,0250	0,1160
" Kalk . .	0,1710	0,1660	0,0670	0,2190	0,2370
" Thonerde	0,0043	0,0020	—	—	Spur
" Kali . .	0,0202	0,0225	—	—	0,1110
Chlornatrium . .	0,0170	0,0192	0,0084	Spur	—
Schwefelnatrium .	0,0033	0,0019	—	—	—
Kieselerde . . .	0,1100	0,1100	0,0660	0,0040	0,1140
Organische Substanz	0,0342	0,0402	?	?	?
Abdampfrückstand	0,970	0,978	0,541	0,550	0,901

*) 1000 Theile des aus dieser Quelle entweichenden Gases enthalten 886 Kohlensäure, 99 Stickgas, 11 Sauerstoffgas, 4 Schwefelwasserstoff. In dem von dieser Quelle gebildeten Sinter fand Smith 97,0 pC. kohlens. Kalk, 1,6 kohlens. Magnesia, 0,8 schwefels. Kalk, 1,1 Eisenoxyd, 0,3 Kieselerde, Spuren von organischer Materie und Fluorcalcium.

L. Smith untersuchte ferner (3) die warmen Quellen von *Yalova* (A), von *Hierapolis* (B), von *Eski-Shehr* (C), von *Troja* (D), von *Mitylene* die Kelemyeh-Oulinjah-Quelle (E) und die Touzla-Quelle (F), und die warme Quelle bei *Tiberias* (G); der Gehalt an festen Bestandtheilen ist in Grm. für 1 Liter Wasser angegeben :

(1) Arch. Pharm. [2] LXVII, 30. — (2) Sill. Am. J. [2] XII, 10. — (3) Sill. Am. J. [2] XII, 366; im Ausz. J. pr. Chem. LV, 110.

	A*)	B**)	C	D	E	F	G
Temperatur . . .	66°,1-68°,8	54° etwa	48°,3	?	38°,8	47°,2	49° etwa
Spec. Gew. . . .	1,00115	1,00143	1,00017	?	?	1,0263	?
Schwefels. Natron .	0,807	0,341	0,021	0,0607	0,0357	1,4625	0,0620
„ Kalk . .	0,414	0,119	0,029	0,0540	0,0330	1,3000	0,0386
„ Magnesia .	0,005	0,431	—	—	—	—	0,0151
„ Thonerde .	Spur	—	—	—	—	0,0221	—
Chlornatrium . .	0,072	—	—	17,4450	0,6510	28,0260	22,2330
Chlorcalcium . .	0,068	0,020	Spur	2,5078	0,0865	2,0040	0,7801
Chlormagnesium . .	—	—	—	0,7031	0,1628	0,2023	0,1850
Chloreisen . . .	—	—	—	Spur	—	—	—
Brommagnesium . .	—	—	—	Spur	—	Spur	—
Zweif.-kohlens. Natron	—	0,078	0,219	—	—	—	—
„ „ Kalk .	—	1,368	0,078	0,1225	0,2450	0,0912	0,0106
„ „ Magnesia	—	0,041	—	—	—	—	—
„ „ Eisenoxydul	—	—	—	—	—	0,0038	—
Phosphors. Kalk . .	—	0,012	—	—	—	—	—
Kieselerde . . .	0,035	0,008	0,008	0,0600	0,0150	—	0,0060
Abdampfrückstand .	1,461	1,934	0,260	21,301	1,250	34,520	23,540

*) Das entweichende Gas enthält 97 pC. Stickgas und 3 pC. Sauerstoffgas. — **) Der Sinter dieser Quelle enthält 98,2 pC. kohlens. Kalk, 0,6 Kieselerde, 1,2 Magnesia, phosphors. Kalk und Fluorcalcium.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser.

Smith bespricht noch den Ursprung des Stickgases, welches mit warmen Quellen oft in reichlicher Menge entweicht, und z. B. in der Yalova-Quelle fast das ganze sich in Blasen reichlich entwickelnde Gas ausmacht. In Betracht dieser grofsen Menge von Stickgas und des Umstands, dafs es auch aus Quellen von gewöhnlicher Temperatur ausströmt, hält Smith die Erklärung für unstatthaft, wonach dieses Stickgas atmosphärisches sein soll, indem atmosphärische Luft vom Wasser, ehe es durch heifse Schichten der Erde dringe, absorbirt werde, der Sauerstoff durch oxydirbare Substanzen aufgenommen werde und der Stickstoff bei dem Austreten des erhitzten Wassers gasförmig entweiche. Smith glaubt, dafs in dem Innern der Erde Stickstoff frei oder in Verbindung vorkomme, und einen Ausweg durch dieselben Spalten finde, welche auch das Wasser der Quellen durchlassen.

Nordamerikanische.

T. S. Hunt(1) hat seine Untersuchungen der (kalten) Mineralquellen von Canada fortgesetzt, und jetzt unter-

(1) Sill. Am. J. [2] XI, 174; über seine früheren Untersuchungen vgl. Jahresber. f. 1849, 621; f. 1850, 629.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Nordamerikanische.

sucht die Quellen zu *Varennes* und zwar die äufsere (A) und die innere (B), zu *Saint-Léon* (C), zu *Caxton* (D) und zu *Plantagenet* (E). In 1000 Theilen Wasser sind enthalten :

	A	B	C	D	E
Spec. Gew. . . .	1,00815	1,00771	1,01123	1,01036	1,00939
Chlornatrium . . .	9,42810	8,42860	11,496800	11,77500	11,66600
Chlorkalium . . .	0,12340	0,03820	0,188200	0,08000	0,10400
Chlorcalcium . . .	—	—	0,071870	0,05030	0,13640
Chlormagnesium . .	—	—	0,668642	0,87435	0,24522
Chlorbaryum . . .	—	—	0,001957	—	—
Chlorstrontium . .	—	—	0,001960	—	—
Brommatrium . . .	0,01265	0,00460	—	—	—
Brommagnesium . .	—	—	0,009156	0,03420	0,00805
Jodnatrium . . .	0,00541	0,00850	—	—	—
Jodmagnesium. . .	—	—	0,004680	0,00590	0,00527
Kohlens. Natron . .	0,17050	0,32606	—	—	—
" Baryt . .	0,02260	0,01237	—	—	—
" Strontian . .	0,01400	0,00960	—	—	—
" Kalk . . .	0,35400	0,34900	0,349320	0,21600	0,03300
" Magnesia . .	0,54432	0,35590	0,938800	1,05930	0,89043
" Eisenoxydul .	0,00480	Spur	0,014500	0,00540	0,00964
Phosphors. Salze . .	} Spur	—	—	—	—
Thonerde . . .		Spur	0,014500	0,00500	—
Kieselerde . . .	0,04650	0,05400	0,086500	0,04795	0,07000
Gehalt an festen Bestandtheilen berechnet .	10,721	9,58683	13,836835	13,6514	13,16801
Gehalt daran direct gefunden	10,526	9,420	?	?	?
Freie Kohlensäure . .	0,46914	0,31250	0,577400	0,48200	?

Technische Chemie.

Metalle und Legirungen. Gold. Entgoldung der Arsenikabbrände.

Lange (1) hat das von Plattner und von Duflos (2) angeregte Verfahren der Entgoldung der Reichensteiner Arsenikabbrände einer weiteren Prüfung mit Rücksicht auf die praktische Ausführbarkeit unterzogen, die ihn auf folgende Anhaltspunkte führt. Ein Gemisch von Bleichkalk und Salzsäure in vielem Wasser entzieht den Abbränden das Gold vollständiger, als Chlorwasser, und ist mit weniger Nachtheil für die Gesundheit der Arbeiter verbunden; durch Einleiten von gasförmigem Chlor und nachheriges Auslaugen wird das Gold ebenfalls vollständig entzogen, und ist dieser Weg, weil einfacher und ökonomischer, der brauchbarste. Die gleichzeitige Einleitung von Wasserdampf so wie Verwandlung der Abbrände in staubfreies Pulver haben sich nicht bewährt; dagegen befördert das Erhitzen der Abbrände auf 120° die Einwirkung auf das Gold. Als Mittel, die an sich sehr verdünnte Goldsolution anzureichern, hat sich die successive Auslaugung bewährt, wobei heifses Wasser kaltem vorzuziehen ist; vorläufiges Auswaschen der Abbrände mit Salzsäure, vor der Anwendung

(1) Archiv für Mineralogie von Karsten und Dechen, XXIV, 396. — (2) Jahresber. f. 1849, 639; f. 1850, 632.

der chlorhaltigen Flüssigkeit, zeigt sich als verfehlt. Die Goldsolution wird durch arsenige Säure unvollständig gefällt, besser durch Schwefelwasserstoff oder metallisches Blei. Weniger als 3 Pfund Chlorkalk (von 13,5 pC. bleichendem Chlorgehalt) auf den Centner Abbrände anzuwenden, ist nicht thunlich; mit dieser Menge geben nach den Durchschnittsversuchen die besten Abbrände $\frac{1}{10}$, die mittlern $\frac{1}{11}$, die geringen $\frac{1}{12}$ Loth Gold vom Centner.

Silber. Entsilberung durch unterschwefligs. Natron.

Patera (1), veranlafst durch die Unbequemlichkeiten, wie sie in der Anwendung einer siedenden concentrirten Kochsalzlösung zur Silberextraction liegen, versuchte angeblich mit dem günstigsten Erfolg unterschwefligs. Natron für diesen Zweck. Die Möglichkeit, dieses Salz wohlfeil im Grofsen darzustellen (sei es nun durch Einleiten von schwefliger Säure in Schwefelnatrium oder durch den Einflufs der Luft auf eine Auflösung des letzteren), so wie die bedeutend (etwa 30 mal) gröfsere Lösungsfähigkeit für Chlorsilber, lassen ihm kaum Zweifel an der Einführbarkeit dieses Mittels in die praktische Metallurgie. Er schlägt zu dem Ende die Extraction der vorbereiteten Erze in der Real'schen Presse, unter hohem Druck, vor, und widerräth das Ausfällen des Silbers aus der Lösung mit metallischem Kupfer. Fälle man das Silber durch Schwefelnatrium als Schwefelsilber aus, so gewähre dies den Vortheil, dafs die Lauge in Bezug auf das unterschwefligs. Salz immer wieder regenerirt und zu folgenden Extractionen immer wieder brauchbar werde. — Der durch Schwefelnatrium erzeugte Niederschlag enthalte, durchschnittlich, 60 pC. Silber, welches sich durch Schmelzen mit Eisengrenalien leicht reduciren lasse und ein mehr als 15 löthiges Silber gebe.

Entsilberung durch Kochsalz.

Gurlt (2) hat ein Patent auf ein Verfahren erhalten, die Entsilberung durch Kochsalzlösung unmittelbar auf Erze

(1) Jahrb. der k. k. geologischen Reichsanstalt 1851, III, 52. — (2) Aus Rep. Pat. inventions 1851, 362 in Dingl. pol. J. CXX, 433.

oder Hüttenproducte anzuwenden, welche das Silber als Schwefelsilber enthalten. Er behandelt zu dem Ende das gepulverte Material in, den Amalgamirtonnen ähnlichen, Fässern mit einer auf 94° erwärmten concentrirten Kochsalzlösung, welche mit 10 bis 15 pC. einer gesättigten Lösung von Kupferchlorid versetzt ist. Auf diese Art verwandele sich das Schwefelsilber in Chlorsilber, welches letztere mit dem als solches schon vorhandenen sofort ausgezogen werde, und sich dann aus der Lösung durch Kupferplatten fällen lasse. Nur das etwa metallisch vorhandene Silber könne auf diese Art den Producten nicht entzogen werden.

Entsilberung durch Kochsalz.

Nach Swindell's (1) Patent werden die Kupfererze durch Röstung möglichst vollständig oxydirt, die geröstete Masse mit verdünntem Aetzammoniak (spec. Gew. = 0,980) ausgezogen, und aus der erhaltenen Lösung Silber und Kupfer auf beliebige Weise geschieden.

Entsilberung durch Ammoniak.

Janoyer (2), veranlafst durch die an dem Hohofen zu Orme beobachteten Erscheinungen, suchte den Einflufs des Schwefels auf die Beschaffenheit des Roheisens experimentell näher festzustellen. Auf jener Hütte, wo man einen thonigen Rotheisenstein von Privas mit einem Thoneisenstein aus der Kohlenformation verschmilzt, der 5,98 pC. Schwefeleisen enthält, ging nämlich das graue Roheisen sofort in weifses luckiges über, als man den hohen Schwefelgehalt des Erzes durch vermehrten Kalkzuschlag unschädlich zu machen suchte. Janoyer stellte zu dem erwähnten Zweck nacheinander folgende Versuche an :

Eisen. Einflufs des Schwefels auf Roheisen.

1) Ein gutes graues Roheisen, das einemal mit einem Zusatz von 1 pC. (a), das anderemal von 2 pC. (b) krystallisirtem Schwefelkies geschmolzen, lieferte jedesmal einen Regulus von weifsem, hartem Eisen, welches im zweiten Fall heller und härter war, als im ersten. Die Analyse ergab Procente Schwefel im

(1) Chem. Gaz. 1851, 419. — (2) Ann. min. (4) XX, 359; Dingl. pol. J. CXXIII, 441; im Ausz. J. pr. Chem. LV, 287; Pharm. Centr. 1852, 320.

Einflufs des Schwefels auf Roheisen.

	a	b
Gufseisen vor dem Versuch	0,09	0,09
„ nach „ „	0,46	0,87
zugesetzten Schwefelkies	0,53	1,06

Mithin steigt die Menge des vom Eisen aufgenommenen Schwefels mit dem Zusatz an Schwefelkies, es findet aber zugleich jedesmal ein Verlust an Schwefel statt, bei a = 0,16, bei b = 0,28 pC.

2) Feilicht von blankem Stabeisen mit 2 pC. Schwefelkies (entsprechend 1,05 Schwefel) geschmolzen, gab einen ruhig fliefsenden, gutgeschmolzenen, weichen Eisenkönig mit 1,04 pC. Schwefel. Es geht also, wie schon Berthier gefunden, unter diesen Umständen der Schwefel vollständig ins Eisen.

3) Versuche wie 1), wo man, statt grauen Roheisens, Proben von dem Rotheisenstein von Privas mit 1 pC. (a) resp. 2 pC. (b) Schwefelkies schmolz, lieferten jedesmal hartes, weifses, luckiges Roheisen mit zarten Krystallisationen von Schwefeleisen in den Lücken. Die Analyse ergab Procente Schwefel im:

	a.	b.
Gemeng vor dem Versuch	0,53	1,06
erhaltenen Eisenkönig	0,41	0,96
Verlust	0,12	0,10

also ein ganz ähnliches Resultat, wie bei 1).

4) Bei Schmelzversuchen (mit 10 Grm. des obigen Rotheisensteins, 5 Grm. Hohofenschlacke und 0,2 Grm. Schwefelkies) mit veränderlicher Menge des Kalkzuschlags (sie betrug das erstemal 5 Grm., das anderemal 10 Grm.) fand sich im Tiegel jedesmal weifses, luckiges Eisen; das erstemal härter mit eingemengten Krystallisationen von Schwefeleisen und einem Schwefelgehalt = 0,1242 pC.; das zweitemal weicher, ohne jene Krystallisationen und mit 0,069 pC. Schwefel. Die Schlacken vom ersten Versuch waren in der oberen Schichte glasartig, hellgrau, gutgeflossen, und enthielten in der unteren Schichte, welche bei der Analyse 0,5 pC. Schwefel gab, einen gelblichweifsen,

ziemlich harten, dichten Körper von homogenem Bruch eingesprengt. Die Schlacken vom zweiten Versuch erschienen weifsgrau, ziemlich gleichmäfsig von jenem eingesprengten Körper durchsetzt, und zerfielen an feuchter Luft unter Bildung von viel Kalkhydrat theilweise zu Pulver.

Einflufs des Schwefels auf Roheisen.

5) Als man in gleichem Sinn den Kalkzuschlag im Hohofen allmälig auf ein vorher ermitteltes, in der Praxis noch zulässiges Maximum erhöhte, erhielt man trotz des normalen Gangs und trotz der Heizung des Windes auf 400° nur dann gutes graues Roheisen, wenn man gleichzeitig bei der Gattirung an dem schwefelkiesreichen Thoneisenstein abbrach.

Aus diesen Versuchen, so wie aus dem Umstand, dafs man in dunkelgrauem Roheisen schon 0,09 pC. (also mehr Schwefel als im geringsten Fall bei Versuch 4) gefunden hat, glaubt Janoyer folgern zu dürfen, dafs das Weifswerden des Roheisens nicht durch die blofse Bindung des Schwefels, sondern dadurch erfolge, dafs der Schwefel dem Eisen Kohle, und, indem er sich damit zu Schwefelkohlenstoff vereinigt, zugleich latent werdende Wärme entziehe. Im Hohofen werde der Schwefelkohlenstoff in den höheren Regionen wieder durch das Eisenoxyd zersetzt. Die schon längst von Huëne (1) beobachtete Umwandlung von grauem Eisen in Spiegeleisen und umgekehrt, mittelst Schwefel, scheint Janoyer nicht bekannt zu sein.

Anwendung des Aetzkalks beim Schmelzen.

Nach M. Levi und E. Schmidt (2) wird die Kohlensäure des als Zuschlag in den Hohöfen angewendeten Kalkes auf ihrem Weg nach der Gicht fast gänzlich in Kohlenoxyd verwandelt und dadurch eine nutzlose Brennstoffverzehrung veranlafst. Sie schlagen daher vor, nur gebrannten Kalk anzuwenden, und wollen bei einem Versuch damit am Hohofen zu Ougrée (Belgien) eine Ersparnifs von fast 10 pC. Coaks für gleiche Roheisenproduction erzielt haben.

(1) J. pr. Chem. XXVI, 308. — (2) Aus Civil Ing. and Arch. Journ., Febr. 1851, 84 in Dingl. pol. J. CXIX, 353.

Hohofengase. Während Scheerer und Langberg in ihrer Untersuchung über die Hohofengase zu Resultaten gelangten, welche mit denen von Bunsen befriedigend übereinstimmten, weichen die Resultate der Versuche von Ebelmen (1) über diese Gase wesentlich darin ab, dafs der Letztere kein Grubengas unter den Bestandtheilen aufführt. In der Abhandlung von Bunsen und Playfair über die Gase des Hohofen der Alfreton-Eisenwerke (2) schreiben diese Chemiker jene Nichtübereinstimmung einer Unvollkommenheit der von Ebelmen angewandten analytischen Methode zu. Daraus nimmt Ebelmen (3) Veranlassung zu einigen Gegenbemerkungen und neuen Analysen von Hohofengasen. Indem er einerseits einräumt, dafs die von ihm befolgte Methode durch Wägen Veranlassung zu Irrungen biete, dafs u. a. mangelhafte Austreibung des Sauerstoffs aus dem Verbrennungsrohr vor der zweiten Wägung desselben den Gehalt der Gase an Kohlenwasserstoff zu gering, oder nicht vorhanden erscheinen lasse, — sucht er andererseits durchzuführen, dafs die Methode Bunsen's durch Messen nicht minder und zwar zahlreiche Fehlerquellen biete, u. a. Unsicherheit beim Ablesen, Unbestimmtheit der Tension der phosphorigen Säure, die sich bei der Sauerstoffbestimmung erzeugt, Bildung von salpetrigen Dämpfen bei der Detonation, Stickstoffgehalt des dazu verwendeten Sauerstoffs und unvollständiges Trocknen des Gasgemisches vor der Absorption der Kohlensäure. Mehrere dieser Fehlerquellen könnten einen scheinbaren Kohlenwasserstoff ergeben, oder einen wirklichen scheinbar erhöhen. Ein Versuch über die durch Hitze aus der (Eichen-) Holzkohle austreibbaren Gase ergiebt ein Verhältnifs des freien Wasserstoffs zum Grubengas nahe wie 6 : 1; Ebelmen berechnet hieraus, indem er dieses Resultat mit denen seiner Analysen der Gase des Hoh-

(1) Ann. min. [3] XX, 359; [4] V, 3. — (2) Rep. of the Brit. Assoc. for the advanc. of sc. 1845, 142. — (3) Ann. min. [4] XIX, 89; im Ausz. Compt. rend. XXXII, 90; Instit. 1851, 27; J. pr. Chem. LII, 293; Dingl. pol. J. CXIX, 351.

ofens zu Clerval combinirt, dafs der Kohlenwasserstoffgehalt dieser Gase nicht ganz 0,5 Procent ausmachen könne, also kaum bestimmbar sei. Uebrigens, fährt Ebelmen fort, suche er die Abweichung seiner Resultate von denen Bunsen's weit weniger in der analytischen Methode, als vielmehr in dem verschiedenen Verfahren, die Gase aus dem Hohofen aufzufangen. So enge Röhren (Flintenläufe) wie sie Bunsen benutzt habe, seien Obstructionen unterworfen, wodurch die Zusammensetzung der Gase modificirt und eine andere erhalten werde, als die mittlere der betreffenden Stelle des Hohofens. Um seine früheren Resultate einer Prüfung zu unterziehen, unternahm Ebelmen zwei neue Reihen von Analysen der Gase des Hohofens von Clerval (10^m hoch, mit Holzkohlenbetrieb) und eines Hohofens von Seraing (26 F. 8 Z. engl. hoch mit Coaksbetrieb), und zwar diesmal nicht durch Verbrennen mit Kupferoxyd und Wägen, sondern vermittelst des Eudiometers nach Regnault und Reiset. Es wurden so nachstehende Resultate erhalten:

Hohofengase.

Hohofen von Clerval

Höhe unter der Gicht *)	1 Meter		3 Meter		6 Meter		8,55M.	Form
Kohlensäure	12,01	11,95	4,14	4,23	0,49	0,07	0	0,93
Kohlenoxyd	24,65	23,85	31,56	31,34	35,05	35,47	37,55	39,86
Wasserstoff	5,19	4,31	3,04	2,77	1,06	1,09	1,13	0,79
Grubengas	0,93	1,33	0,34	0,77	0,36	0,31	0,10	0,25
Stickstoff	57,22	58,56	60,92	60,89	63,04	63,06	61,22	58,17
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Auf 100 Volum Stickstoff: Sauerstoff	42,5	40,8	32,7	32,7	28,5	28,2	30,7	35,8
Auf 100 Volum Stickstoff: Kohlenstoffdampf	32,8	31,7	29,6	29,6	28,5	28,5	30,7	35,3
Nr.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.

Hohofen von Seraing

Höhe unter der Gicht *)	1 Fufs		4 F.	9 F.	10 Fufs		12 F.	45 F.
Kohlensäure	11,39	11,39	9,85	1,45	1,08	1,13	0,10	—
Kohlenoxyd	28,61	28,93	28,06	33,88	35,20	35,35	36,30	45,05
Wasserstoff	2,74	3,04	0,97	0,69	1,72	2,08	2,01	0,25
Grubengas	0,20	—	1,48	1,43	0,33	0,29	0,25	0,07
Stickstoff	57,06	56,64	59,64	62,46	61,67	61,15	61,34	54,63
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Auf 100 Volum Stickstoff: Sauerstoff	45,0	45,6	40,0	29,6	30,2	30,6	29,9	41,2
Auf 100 Volum Stickstoff: Kohlenstoffdampf	35,2	35,7	33,0	29,4	29,6	30,0	29,9	41,3
Nr.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.

*) in welcher das Gasgemenge jedesmal geschöpft worden.

Hohofengase.

Ebelmen findet diese und seine früheren Resultate in gehöriger Uebereinstimmung, mit Ausnahme des Gehaltes an Grubengas. Auch dieser sei indessen bis auf 0,6 oder 0,7 pC. scheinbar, und dies der Bildung von salpetrigen Dämpfen beim Detoniren zuzuschreiben. In 3 Fällen (Nr. 4, 7 und 14) wurde besonders auf Cyan untersucht, aber solches nicht gefunden, obwohl Nr. 14 einen weifsen, Cyankalium haltenden Rauch mit sich führte.

Ebelmen führt weiterhin aus, dafs man die Zusammensetzung der Gase verschiedener Regionen des Hohofens nicht in procentischer Berechnung vergleichen dürfe, sondern zu diesem Zweck die übrigen Bestandtheile auf eine gleiche Quantität Stickstoff, als dasjenige Element, welches unverändert durch den Hohofen durchgehe, reduciren müsse (er scheint dabei die Cyanbildung in der Gegend des Gestells zu vergessen). Bunsen's Analysen, so dargestellt, sollen auf Ziffern führen, die mit den von diesem Chemiker daraus gezogenen Schlüssen nicht gut im Einklang stehen.

Cementation des Stahls.

W. Stein (1) glaubt, auf die bekannten Erfahrungen und insbesondere die Umwandlung des Stabeisens in Stahl durch Blutlaugensalz gestützt, dafs das Cyan als Träger des Kohlenstoffs bei der Cementstahlbereitung angesehen werden müsse, und sucht diese Ansicht durch experimentelle Beweise zu stützen. Weicher Eisendraht von der Dicke einer Federspuhle in einem Strom von Cyangas ¼ Stunde geglüht, zeigte eine Gewichtsvermehrung von ½ pC., nur in der Mitte faseriges, sonst rein körniges Gefüge, nach dem Ablöschen Härte, und wurde, mit Salpetersäure angebeizt, schwarz. Ganz ähnliche Resultate gab derselbe Draht mit Cyankalium geglüht, nur erschien die Stahlbildung noch vollkommener. Als Eisendraht und Cyankalium, beide von einander getrennt, in dieselbe Röhre eingeschlossen und geglüht wurden, sei der Erfolg unverändert geblieben

(1) Polyt. Centr. 1851, 897; J. pr. Chem. LIII, 491; Dingl. pol. J. CXXI, 279.

und das Cyankalium von seiner Stelle verschwunden. Es erkläre sich aus diesen Umständen der Vorzug der Thierkohle und Asche enthaltenden Cementpulver. Aber auch bloſses Holzkohlenpulver enthalte die Bedingungen zur Cyanbildung. So gebe dasselbe mit Kalium erhitzt deutlich Berlinerblau, mit frisch ausgeglühtem Kalk erhitzt wägbare Mengen von Salmiak; mit kohlens. Kali geglüht, ausgelaugt, die Lösung mit Eisenchlorid versetzt, einen Niederschlag, der gewaschen und mit Salzsäure ausgezogen wägbare Mengen Berlinerblau hinterlasse. Auch in dem durch Glühen aus Holzkohlenpulver entwickelten Gas findet er 9 pC. eines Körpers, der ihm Stickstoff zu sein scheint; die Gegenwart des letzteren war übrigens schon als Folge der kaum zu hindernden Einmischung von atmosphärischer Luft zu erwarten.

Cementation des Stahls.

Nach einem Patent von Riepe (1) soll der Stahl ein gleichmäſsiges schönes Korn erhalten, wenn man ihn etwa 4 Stunden lang in einem Flammofen der Glühhitze aussetzt, aber ohne ihn zu schmelzen und bei einer solchen Leitung des Feuers, daſs die Gase des Ofens möglichst frei von disponiblem Sauerstoff sind.

Verbesserung des Korns.

Ueber das Vorkommen von Vanadin in den Producten der Perm'schen Eisenverhüttung vgl. S. 350.

Um das Zink aus der natürlichen Blende zu gewinnen, räth Swindell (2), diese letztere mit einem gleichen Gewicht Kochsalz zu rösten und dann mit Wasser auszuziehen. Nachdem aus der Lösung das Glaubersalz so weit thunlich abgeschieden, soll diese mit Kalk gefällt und das niedergeschlagene (mit Eisen verunreinigte) Zinkoxyd wie gewöhnlich behandelt werden.

Zink; Gewinnung aus Blende.

Hayes (3) fand Gelegenheit, einige Beobachtungen über das Verhalten des am Oberen See vorkommenden gediege-

Kupfer; Verhalten gegen Seewasser.

(1) Chem. Gaz. 1851, 380. — (2) Chem. Gaz. 1851, 419. — (3) Sill. Am. J. [2] XI, 324; Chem. Gaz. 1851, 228; Dingl. pol. J. CXXII, 59; Pharm. Centr. 1851, 598.

Kupfer; Verhalten gegen Seewasser.

nen Kupfers anzustellen, welches seit einiger Zeit gahr gemacht und als Walzblech in den Handel gebracht wird. Es enthält, zufolge vieler an verschiedenen Blechtafeln angestellter Proben, gleichmäfsig 2 pro Mille Silber. Durch Zurückwiegen des Beschlags dreier nach längerer Seereise zur Reparatur kommender Schiffe ergab sich der Betrag der Corrosion durch das Seewasser. Diese betrug, auf die gleiche Reisedauer von 27 Monaten berechnet, bei der »Chicora« 64,4 pC., beim »Hamilton« 70,4, bei der »Carthago« 38,0 des anfänglichen Metallgewichts. Nach Hayes ist jenes Metall ein Gemenge von reinem Kupfer mit einer Kupfersilberlegirung, welche letztere mithin die Corrosion beschleunige, anstatt, wie man erwartet hatte, den Beschlag zu schützen. Die stärkere Corrosion bei dem »Hamilton« beruhe darauf, dafs die Blechplatten seines Beschlags nach dem Walzen ausgeglüht worden seien, während die beiden andern Schiffe nur kalt gewalztes Blech erhalten hätten.

Kupfer-Speise von der Verhüttung silberhaltigen Kupfers.

Zu Oeblarn in Obersteiermark, wo man Fahl- und Rothgültigerz haltige Kupferkiese verhüttet, wird die Entsilberung mit dem bei der Kupferarbeit fallenden Rohstein durch sog. Verbleiung vorgenommen. Man verschmilzt ihn nämlich mit Frischblei von Villach nebst bleihaltigen Producten (Glätte, Heerd, Hartwerk, Gekrätz) im Schachtofen, und erhält so dreierlei Producte, nämlich Reichblei (zum Abtreiben), Abdörrstein (dessen Verarbeitung das Hartwerk liefert) und eine Speise. In der letzteren fand Schenzl (1) Procente:

Schwefel	1,88	Kupfer	48,10
Arsenik	0,78	Eisen	1,20
Antimon	21,56	Nickel	0,32
Silber	Spur	Wismuth	2,04
Blei	20,69	In Säuren unlöslich	0,93
	44,91		52,59

Die Speise fällt bei dem beschriebenen Procefs nicht homogen, sondern so, dafs in den oberen Schichten das

(1) Jahrb. der k. k. geolog. Reichsanstalt, 1850, 348.

Kupfer, in den unteren das Blei zunimmt. Die Analyse ist mit einer Probe aus der mittleren Schichte, durch Aufschliefsen mit Chlorgas, angestellt.

Aetzen in Kupfer.

Kobell (1) schlägt als Aetzflüssigkeit auf Kupfer, die auf das Metall ohne die lästige Gasentwicklung wirkt, eine mit sehr schwacher Salzsäure verdünnte Lösung von Eisenchlorid vor, und glaubt, dafs eine solche der von Böhme und Schwarz (2) angegebenen Aetzflüssigkeit vorzuziehen sei.

Nickel. Concentration des Nickels in nickelhaltigem Stein.

Bredberg (3) giebt Nachricht über die zu Klefva in Schweden 1849 bis 1851 angestellten Versuche, den Nickel der daselbst brechenden (nickel- und kupferkieskaltigen) Magnetkiese auszubringen. Aus diesen noch nicht geschlossenen Mittheilungen, auf die wir bei einer späteren Gelegenheit wieder zurückkommen werden, entnehmen wir vorläufig Folgendes.

Das anfänglich befolgte, dem Fahluner Kupferprocefs ziemlich analoge Verfahren lieferte das Nickel unter grofsem Verlust in einer den bekannten Eisensauen ähnlichen Legirung, welche aus Nickel (5 bis 7 pC.), Kupfer, Eisen nebst etwas Schwefel bestand. Man schmolz diese Sauen mehrmals hintereinander mit einem Zuschlag von Quarz in einer Art Gahrheerd nieder, wobei das Eisen gröfstentheils in die Schlacke ging und eine reichere Legirung von 70 bis 80 pC. Nickel, 18 bis 22 pC. Kupfer, nebst 1,5 bis 2,5 pC. Eisen entstand, welche theils granulirt, theils in kleinere Stücke zerschlagen (als »krystallisirtes Nickel«) in den Handel kam. — Als Vorbereitung zu den weiteren Arbeiten, dem eigentlichen Gegenstand dieser Mittheilung, röstete man eine Parthie des Erzes in Haufen und unterwarf das geröstete Product einer Schmelzung im Schachtofen auf Stein. Man erhielt eine um mehr als das 3fache reichere Aus-

(1) Instit. 1851, 325. — (2) Im Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1027 hat sich bei der Beschreibung derselben ein Versehen eingeschlichen. Es ist dort anstatt »für Stahl« zu setzen »für Kupfer«, und umgekehrt. — (3) J. pr. Chem. LIII, 242; LIV, 79.

Concentration des Nickels in nickelhaltigem Stein. heute als früher, aber der Stein enthielt höchstens 6 pC. Nickel. Versuche, diesen Stein durch gewöhnliche Röstung in offenen Mauern (Stadeln) und darauffolgende Schmelzung zu concentriren, schlugen dadurch fehl, dafs so — gleichviel ob in mehr oder weniger Feuern — behandelter Stein, in Folge ungleichförmiger Röstung, stets eine ungemein grofse Neigung zu der so störenden Bildung von Sauen im Schachtofen zeigte. Der Uebelstand wurde indessen vollständig dadurch beseitigt, dafs man den Stein nach einer schon früher von Bredberg für Kupfererze und Kupfersteine angegebenen Methode röstete. Danach wird der Stein zuvor zu Pulver zerkleinert und auf der glühenden gufseisernen Sohle eines Flammofens geröstet; die Röstung erfolgt dann so gleichförmig, dafs die Verschmelzung im Schachtofen, bei vollständig reinem und gutem Gang, ohne alle Bildung von Sauen vor sich ging.

Der concentrirte Stein konnte so bis zu einem Nickelgehalt von 30 pC. durchschnittlich gebracht werden. Durch Vergröfserung der anfangs zu kleinen, unzweckmäfsigen Schachtöfen gelangte man ferner dahin, in 24 Stunden 260 Ctr. anstatt 84 Ctr. Beschickung durchzuschmelzen, und erhielt 48 Ctr. anstatt 14 Ctr. Stein in derselben Zeit, während für gleiche Steinproduction der Kohlenverbrauch im Verhältnifs von 22 auf 10 abgenommen hatte. Einen weiteren und wichtigen Vortheil — nämlich gleich beim ersten Schmelzen einen um das Doppelte reicheren Stein, und in Folge dessen Abkürzung des Concentrationsschmelzens — erzielte man dadurch, dafs man die erwähnte neue Röstmethode, die bisher nur beim Stein Anwendung fand, auch auf das Erz ausdehnte.

Analyse von käuflichem Nickel. In dem sogenannten Gersdorff'schen würfelförmigen Nickel fand Pohl (1) im Mittel von 3 Analysen: 1,29 pC. Kieselsäure, 7,98 Antimon und Arsenik, 0,17 Kupfer, 68,32 Nickel, 21,21 Eisen, 0,25 Kobalt, 0,78 Kohle, Schwefel, Feuchtigkeit und Verlust.

(1) Wien. Acad. Ber. VI, 594; J. pr. Chem. LVI, 243.

Die Mansfelder Kupferschieferverhüttung ist ausführlich beschrieben worden von Lan (1).

Ueber die Verhüttung der Bleiglanze und Kupferkiese des Oberharzes, so wie die damit verbundenen Hüttenprocesse, ist eine gröfstentheils nach amtlichen Quellen bearbeitete Monographie unter dem Titel »die Oberharzer Hüttenprocesse, von Bruno Kerl, Clausthal 1852«, mit vielen Abbildungen und Betriebsstammbäumen erschienen.

Antike Legirungen.

Von J. A. Phillips (2) ist eine ausgedehntere Arbeit über verschiedene Münzen und Waffen des Alterthums erschienen, worin er die Zusammensetzung derselben mit den geschichtlichen Verhältnissen zusammenstellt, so weit die letzteren gegeben sind. Sie zerfällt, die nicht hierhergehörige historische Einleitung abgerechnet, in einen Theil der von der analytischen Methode, einen Theil der von den erhaltenen Resultaten handelt, und in die Schlufsfolgerungen.

Was die Methode anlangt, so überzeugte sich Phillips vorläufig an einer, zu dem Zweck besonders bereiteten, gemeinschaftlichen Auflösung gewogener Mengen von reinem Zinn, Silber, Blei und Kupfer, dafs weder die von Levol, noch die von Pelouze angegebene Methode der Kupferbestimmung hinreichende Genauigkeit gewähre, weil in beiden Fällen der beirrende Einflufs des atmosphärischen Sauerstoffs nicht mit Sicherheit abzuhalten sei. Er zog es daher vor, nach Ausfällung des Bleis mit Schwefelsäure und des Silbers als Chlorsilber, das Kupfer mit Aetzkalilösung niederzuschlagen. Anstatt das Chlorsilber geradezu zu wiegen, was bei so kleinen Mengen, wie sie in der Untersuchung durchschnittlich vorlagen, mifslich schien, sammelt er dasselbe auf einem Filter und äschert dieses nach dem Waschen und Trocknen ein, ohne dafs jedoch dabei das

(1) Ann. min. [4] XX, 597. — (2) Chem. Soc. Qu. J. IV, 252; Edinb. Phil. J. LII, 75; Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 206; Pharm. Centr. 1852, 101. 115.

Antike Legirungen.

Chlorsilber zum Schmelzen kommt. Die erhaltene Filterasche wird sofort mit etwas kohlens. Natron und weins. Kali in ein Stück Bleiblech gewickelt, in einem mit Borax und kohlens. Natron beschickten Tiegel niedergeschmolzen und der so gewonnene silberhaltige Bleikönig auf der Kapelle abgetrieben. Die Quantität Blei mufs stets im Verhältnifs zum Chlorsilber grofs und, wie sich von selbst versteht, frei von Silber, oder doch von genau bekanntem Silbergehalt sein. Die Prüfung dieses Verfahrens mit der erwähnten künstlichen Mischung ergab für die betheiligten Metalle hinreichend genaue Resultate; sie wurde daher, mit einigen Modificationen für die folgenden Fälle, beibehalten. Geringe Mengen von Eisen, Kobalt und Nickel machten es nicht selten erforderlich, das Kupfer zuerst als Schwefelkupfer auszufällen, um dann aus der abfiltrirten Lösung das Eisen mittelst benzoës. Ammoniaks von Nickel und Kobalt und diese mit Cyankalium von einander zu trennen, soweit dies letztere nicht wegen zu kleiner Menge unthunlich war. War Schwefel zugegen, so fiel dieser schon bei der Aufschliefsung der Legirung als schwefels. Bleioxyd mit dem Zinnoxyd nieder; durch Digestion des Niederschlags mit kohlens. Natron konnte dann die Schwefelsäure an dieses übertragen und nach den erforderlichen Operationen mit Chlorbaryum bestimmt werden. Bei Abwesenheit von Blei geschah die Bestimmung des Schwefels direct durch Zusatz von Chlorbaryum zu der vom Zinnoxyd abfiltrirten Flüssigkeit. — Die Tabelle B enthält die Resultate auf 100 Theile berechnet, und zwar Nr. 1 bis 19 im Mittelwerthe von je 2 Analysen. Von einer Anzahl anderer Münzen ist nur der Silbergehalt und zwar durch directe Kupellation bestimmt :

Tabelle B.

Zu Seite 684 gehörig.

Nr.		Avers	Revers	Farbe und Beschaffenheit	Alter	Gew. in Grains	Spec. Gew.	Kupfer	Zinn	Blei	Eisen	Zink	Silber
1.	Römisches As	Januskopf	Ein Schiff	Eisengrau auf d. Bruch; blasig	v. Ch. 500	4150	8,59	69,69	7,16	21,82	0,47	—	—
2.	Halbes As oder Semis	Jupiterskopf, lorbeergekrönt	S	Spröde	„ „ 500	1997	8,64	62,04	7,66	29,32	0,18	—	—
3.	Quadrans	Herkuleskopf	Das Zeichen: OOO	„	„ „ 500	970	8,58	72,22	7,17	19,56	0,40	—	—
4.	Hiero I.	—	—	Gelb, glänzend, dicht, sehr hart	„ „ 478	?	8,72	94,15	5,49	—	0,32	—	—
5.	Alexander d. Gr.	—	—	—	„ „ 335	108	8,69	86,77	12,99	—	—	—	—
6.	Philipp III. von Macedonien	—	—	—	„ „ 323	83,3	8,71	90,27	9,43	—	—	—	—
7.	Philipp V.	—	—	—	„ „ 200	164	8,59	85,15	11,12	2,85	0,42	—	—
8.	Atheniens. Münze	Minervakopf	Nackte, blitzschleudernde Fig.	Sehr hart	„ „ ?	89,5	8,61	88,34	9,95	0,63	0,26	—	—
9.	Aegypt. „ Ptolemäus IX.	Kopf mit Bart	Adler mit Blitzen in den Klauen	—	„ „ 70	337	8,81	84,25	15,64	—	Spur	—	—
10.	Pompejus	Januskopf	Schiffschnabel	Hart, spröde; gegossen	„ „ 53	309	8,70	74,17	8,47	16,15	0,28	—	—
11.	Familie der Atilier	„	Schiffschnabel, darunter ROMA	Hart, spröde; geprägt	„ „ 45	466	9,02	68,69	4,86	25,43	0,11	—	—
12.	Julius und Augustus	—	—	—	ungf. 42	342	8,64	79,13	8,00	12,80	Spur	—	—
13.	Augustus und Agrippa	2 Köpfe	Crocodil und „COL : NEM."	Sehr hart und spröde	ungf. 30	288	8,65	78,45	12,96	8,62	„	—	—
14.	Familie der Cassier	—	—	Gelb, weicher als alle vorigen	ungf. 20	365	8,52	82,26	—	—	0,35	17,31	—
15.	Nero	—	Sitzende Roma	Hellgelb	n. Ch. 60	435	8,59	81,07	1,05	—	—	17,81	—
16.	Titus	—	—	Gelb; weich	„ „ 79	178	8,50	83,04	—	—	0,50	15,84	—
17.	Hadrian	Fortunae reduci	—	Gelb; mit Patina überzogen	„ „ 120	365	8,30	85,67	1,14	1,73	0,74	10,83	—
18.	Faustina d. j.	Pietas	—	Weifslich, spröde, ohne Patina	„ „ 165	362	8,83	79,15	4,97	9,18	0,23	6,27	—
19.	Stadt Samosata	—	Sitzendes Bild der Stadt	Graulich, grob, spröde, ohne Patina	„ „ 212	274	8,53	70,91	6,75	21,96	Spur	—	—
20.	Victorinus sen. a.	Providentia Aug.	—	Ziemlich hart, ohne Patina	„ „ 260	37,7	8,77	95,37	0,99	Spur	„	—	1,60
21.	„ „ b.	Salus Aug.	—	Ohne Patina	„ „ „	37,6	8,73	97,13	0,10	„	1,01	—	1,76
22.	Tetrius, sen. a.	—	—	—	„ „ 267	37,3	—	98,50	0,87	„	0,46	—	0,76
23.	„ „ b.	—	—	—	„ „ 268	45,25	—	98,00	0,50	—	0,05	—	1,15
24.	Claudius gothicus a.	Spes publica	—	Ziemlich hart	„ „ 268	52,2	8,81	81,60	7,41	8,11	—	—	1,86
25.	„ „ b.	Juno regina	—	—	„ „ „	58,3	8,71	84,70	3,01	2,67	0,31	Spur	7,93
26.	Tacitus a.	Libertas Augusti	—	—	„ „ 275	62,3	8,72	86,08	3,63	4,87	—	—	4,40
27.	„ b.	Pax publica	—	—	„ „ „	49,5	8,70	91,46	—	—	2,31	—	5,92
28.	Probus a.	Clementia Temp.	—	—	„ „ „	52,2	8,72	90,68	2,00	2,33	0,61	1,39	2,24
29.	„ b.	Mars Victor	—	—	„ „ „	49,0	8,74	94,65	0,45	0,44	0,80	—	3,22
30.	Schwertklinge, zerbrochen	Gefunden unter der Chertseybrücke in der Themse, 17 Zoll lang			wahrscheinl. alle aus vorchristl. Zeit	1 Pfd.	—	89,69	9,58	—	0,33	—	—
31.	„ „	„ in Irland, 8 Zoll lang				4 Unz.	—	85,62	10,02	—	0,44	—	—
32.	„ „	„ „ „ 8½ „ „				6 „	—	91,79	8,17	—	Spur	—	—
33.	Lanzenspitze „	„ „ „				11 ½ „	—	99,71	—	—	—	—	—
34.	Streitaxt (Celt)					10 ½ „	—	90,68	7,43	1,28	Spur	—	—
35.	„					1 Pfd.	—	90,18	9,81	—	„	—	—
36.	„					4 Unz.	—	89,38	9,19	—	0,33	—	—
37.	„					5¾ „	8,09	83,61	10,79	3,20	0,58	—	—

Anmerkung. Nr. 2 war defect. — Es enthielt noch Nr. 1 0,57, Nr. 2 0,28, Nr. 3 0,28, Nr. 9 Spuren, Nr. 38 0,34 Kobalt; ferner Nr. 1 Spuren, Nr. 2 0,19, Nr. 3 0,20, Nr. 28 Spuren Nickel; Nr. 8 0,65 Kobalt u. Nickel; Nr. 1, 2, 3, 7, 9, 12, 13, 14, 30, 32, 34 Spuren, Nr. 5 0,6, Nr. 33 0,28, Nr. 36 0,24 Schwefel. — Das Kupfer ist bei Nr. 21 aus der Differenz bestimmt.

Antike Legirungen.

		Schrift	Gewicht der Münze in Grains	Silbergehalt in Procenten
1.	Aurelian	Restituti Orbis	57,2	2,90
2.	"	Fortuna redux	50,5	2,96
3.	Severina	Providentia Deorum	54,5	4,37
4.	"	Concordia militum	54,0	5,80
5.	Tacitus	Libertas Aug.	61,4	4,90
6.	Victorinus sen.	Pax Aug.	38,0	2,20
7.	" "	Providentia Aug.	35,7	1,10
8.	Tetrius jun.	Pietas Aug.	31,5	0,38
9.	" "	" "	44,0	0,41
10.	Quintillus	Fides militum	52,4	2,32
11.	"	" "	33,8	2,25
12.	Marius	" "	43,7	5,15

Nach den Resultaten dieser Analysen und der Tabelle sind die älteren Münzen wesentlich Legirungen von Kupfer, Zinn und Blei; doch tritt das letztere, wenige Ausnahmen abgerechnet, nur in den Münzen vorchristlicher Zeit in erheblicher Menge auf, und fehlt vielfach ganz. Das Zink erscheint als Bestandtheil der Münzen erst ganz kurz vor der christlichen Zeitrechnung und verschwindet um die Zeit der 30 Tyrannen wieder beinahe gänzlich, wo seine Stelle einige Procent Silber einnehmen. Von dem letzteren glaubt Phillips, dafs es wohl absichtlich zum Behuf der Wertherhöhung zugesetzt sein dürfte, was mit dem Eisen, Kobalt, Nickel, Schwefel, als rein zufälligen Beimischungen, sicher nicht der Fall sei. Der Bleigehalt der älteren Münzen bezwecke wahrscheinlich leichtere Schmelzbarkeit, da diese gegossene seien. Von den späteren zinnreichen, geprägten und doch so harten und spröden Legirungen, glaubt Phillips, dafs sie noch warm unter dem Stempel bearbeitet seien. In keinem Fall bestehen die Münzen aus unlegirtem Kupfer. Selbst bei den untersuchten Waffenstücken findet sich nur einmal (Nr. 33) blofses Kupfer; sie bestehen sonst aus Kupfer und Zinn, ziemlich im Verhältnifs von 10 : 1, mit einem Bleizusatz, der wahrscheinlich dazu gedient habe, dem Metall die allzugrofse Sprödigkeit zu benehmen.

Antike Legirungen.

R. Hunt (1) analysirte ein, bei einem antiken Bronzeofen von muthmafslich Phönizischem Ursprung gefundenes, Bruchstück eines Gefäfses, welches oberflächlich verrostet war, und fand : 72,0 pC. Kupfer, 9,0 Zinn, 4,0 Eisen, 3,0 erdige Stoffe, 12,0 Kohlensäure, Sauerstoff und Verlust.

Legirung zu Silber-Münzen.

Der Silbergehalt der französischen Münzen (gesetzlich = 0,900) differirt in einzelnen Stücken um 3,14 Tausendtel, wie Levol (2) gefunden haben will defshalb, weil die Legirung ein Gemenge sei von Silber mit der Verbindung Ag_3Cu_4, welches sehr leicht ungleichartig ausfalle. Er schlägt diese Verbindung als gesetzliche Legirung vor (sie würde 0,719 Silber enthalten).

Versilberung mittelst Cyanverbindungen.

Durch Versetzen des Ferro- und des Ferridcyankaliums mit einem Silbersalz erhält man bekanntlich Auflösungen, welche gerade so zur galvanischen Versilberung geeignet sind, wie das Doppelsalz von Cyankalium mit Cyansilber. Bouilhet (3) hat sich nun der Lösung der Frage unterzogen, was bei der Vermischung jener Salze vor sich gehe und worauf die Eigenschaft dieser Gemische, galvanisch zu versilbern, zurückzuführen sei.

Was das gelbe Blutlaugensalz anbelangt, so löst man dasselbe nach der gewöhnlichen Vorschrift zu Versilberungsflüssigkeit in 6 Th. Wasser und setzt etwas mehr als $\frac{1}{15}$ seines Gewichts Chlorsilber zu. Da das Blutlaugensalz darin in so grofsem Ueberschufs vorhanden ist, dafs die Reindarstellung der gebildeten Silberverbindung nicht gelingt, so substituirte Bouilhet eine einfachere Vorschrift, indem er eine Lösung von 1 Th. Blutlaugensalz mit 8 Th. Cyansilber eine Stunde lang kochte. Es bildete sich ein schmutzig blauer Bodensatz; die davon abfiltrirte Flüssigkeit war farblos, reagirte nun alkalisch (was vorher nicht der Fall war),

(1) Edinb. Phil. J. L, 59. — (2) J. pharm. [3] XVII, 111; Pharm. Centr. 1851, 687. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 153; im Ausz. Compt. rend. XXXIII, 613; Arch. ph. nat. XIX, 65; J. pr. Chem. LV, 169; Pharm. Centr. 1852, 134. Bericht von Pelouze darüber Compt. rend. XXXIV, 198; Instit. 1852, 67.

Versilberung mittelst Cyanverbindungen.

gab unter dem Einflufs des galvanischen Stroms eine Versilberung, zeigte sich völlig frei von Eisen und lieferte durch Krystallisation ein nur aus Cyan, Silber und Kalium bestehendes Salz. Zum Behuf der quantitativen Analyse verwandelte Bouilhet eine gewogene Menge davon in schwefels. Salze und bestimmte das Gewicht derselben im geglühten Zustand (ein besonderer Versuch hatte ihn belehrt, dafs dabei kein Verlust stattfinde), sowie den Gehalt an Silber und Schwefelsäure. Die so erhaltenen Werthe, sowie die Cyanbestimmung durch Verbrennung eines anderen Antheils des Salzes mit chroms. Bleioxyd, führten auf das Aequivalentverhältnifs 2 Cy + Ag + K. — Um den Bodensatz näher zu untersuchen, wurde die Darstellung der Versilberungsflüssigkeit in einem besonderen Apparat bei Abschlufs der Luft wiederholt. Der Bodensatz erschien nun grau, nahm erst an der Luft, oder durch Chlor, eine blaue Farbe an und ergab sich als Eisencyanür. Bouilhet folgert daraus, dafs die Fähigkeit der fraglichen Flüssigkeit, zu versilbern, nichts mit dem aus der Auflösung völlig eliminirten Eisen zu thun habe, sondern lediglich auf die Bildung der bekannten Doppelverbindung CyAg, CyK zurückzuführen sei, die er folgendermafsen erklärt: Beim Zusammenbringen von Ferrocyankalium mit Cyansilber entsteht sogleich Cyankalium (daher das Auftreten der alkalischen Reaction) und Ferrocyansilber, welches beim Kochen in 1 Aeq. Eisencyanür und 2 Aeq. Cyansilber zerfällt; letzteres verbindet sich mit dem zu Anfang gebildeten Cyankalium zu jenem Doppelsalz = CyAg, CyK. Wählt man statt des Cyansilbers, wie in der ursprünglichen Vorschrift, ein anderes Silbersalz, z. B. das Chlorsilber, so entsteht (statt Cyankalium) Chlorkalium und Cyansilber, welches auf den Rest des Blutlaugensalzes reagirt wie vorher. Synthetische Versuche, welche zur Stütze dieser Erklärung angestellt wurden, ergaben aus einem bestimmten Gewicht Material nahe die von der Theorie angezeigte Menge Doppelsalz, vorausgesetzt, dafs das Kochen wenigstens

Versilberung mittelst Cyanverbindungen.

3 Stunden fortgesetzt wurde, wobei der Bodensatz allmälig eine rothe Farbe annahm.

Versetzt man eine Auflösung von Ferridcyankalium mit Cyansilber in denselben Verhältnissen, wie beim Ferrocyankalium, so entsteht sogleich ein blauer Niederschlag, der zuletzt bei fortgesetztem Kochen ebenfalls roth wird, während sich die Flüssigkeit vollständig entfärbt. Abfiltrirt zeigt sie dieselben Eigenschaften, wie die aus Ferrocyankalium dargestellte; sie versilbert im galvanischen Apparat, ist eisenfrei und enthält ein Salz, welches nach der beschriebenen Methode analysirt sich ebenfalls als CyAg, CyK erwies. Als die Darstellung bei Abschlufs der Luft vorgenommen wurde, war der Niederschlag nicht blau, sondern braun, ging aber nach und nach unter Cyanwasserstoffentwicklung in roth über, und zeigte dann die Eigenschaften des Eisenoxyds. Er ist also eigentlich Eisencyanid, welches sich in der Folge unter dem Einflufs der Siedehitze und des Wassers zersetzt. Aus den gebildeten Producten (Cyansilber-Cyankalium, Cyanwasserstoffsäure, Eisencyanid) schliefst Bouilhet, dafs der Zusammenhang des Vorgangs ganz analog mit dem der Zersetzung des Ferrocyankaliums durch Cyansilber sei: es entstehe also zuerst, aus Ferridcyankalium und Cyansilber, Ferridcyansilber und Cyankalium; das erstere zerfalle in Eisencyanid und Cyansilber, welches sich dann mit dem Cyankalium verbinde. Bei Anwendung eines andern Silbersalzes (z. B. Chlorsilber) bilde sich Ferridcyansilber und ein entsprechendes Kaliumsalz (Chlorkalium), worauf dieselbe Reaction wie oben eintrete. — Auch in diesem Falle ergaben die synthetischen Controlversuche nahezu die theoretisch berechnete Menge Doppelsalz, und die Summe des letzteren mit dem gleichzeitig gebildeten Niederschlag (wenn dieser nach einer zu dem Ende unternommenen Analyse als Eisencyanid in Rechnung genommen wird) sehr nahe das Gewicht der angewandten Ingredienzien.

Reines Cyansilber (durch Einleiten von Cyanwasserstoffsäure in verdünnte Lösung von salpeters. Silber dargestellt)

mit Cyankalium gekocht, lieferte ein Salz, welches sich bei der Analyse ebenfalls als das Doppelsalz CyAg, CyK herausstellte. Es lieferte unter gleichen Umständen im galvanischen Apparat nahe gleichviel Silber mit den beiden andern Versilberungsflüssigkeiten. Welche von diesen man auch anwenden mag, stets, schliefst Bouilhet seine Untersuchung, ist nur das genannte Doppelsalz das wahre Agens der Versilberung.

Versilberung mittelst Cyanverbindungen.

Lüdersdorff (1) hat sich mit der Aufsuchung von Mitteln und Wegen beschäftigt, die natürliche, sehr unvortheilhafte Farbe der Zinkwaaren durch Ueberziehen mit anderen Metallen zu verdecken, und zwar auf chemischem Wege durch einfaches Eintauchen oder Anreiben. Als Beize zur Herstellung der rein metallischen Oberfläche findet er für kleine Gegenstände, die eingetaucht werden können, ein Gemisch von 2 Th. concentrirter Salpetersäure und 1 Th. Schwefelsäure am geeignetsten, für gröfsere Gegenstände, z. B. Statuen, Abwaschen mit einer Lösung von weins. Kali-Ammoniak. Zum Ueberziehen mit den hierbei in Frage kommenden Metallen schlägt er die Vermittlung theils von weins. Salzen (bei Zinn, Kupfer, Bronze), theils von Cyankalium (bei Gold und Silber) vor. In Bezug auf die Vorschriften zu den verschiedenen Lösungen und auf die nöthigen Manipulationen verweisen wir auf die Abhandlung.

Ueberziehen des Zinks mit andern Metallen.

Vorschriften zum galvanischen Ueberziehen der Metalle mit Messing giebt Heeren (2); solche für Flüssigkeiten zum galvanischen Bronziren, Verzinnen, Verkupfern, Versilbern und Vergolden mit den bekannten Agentien Steele (3). — Vorschriften zum Ueberziehen des Eisens und Zinks mit andern Metallen auf gewöhnlichem Weg geben Grissel und Redwood (4).

Metallüberzüge überhaupt.

(1) Aus Verhdl. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbfl. in Preufsen 1851, 2. Liefg. in Dingl. pol. J. CXXI, 129. — (2) Aus Verhdl. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbfl. in Preufsen, 61. Liefg., 279 in Dingl. pol. J. CXXI, 44. — (3) Aus Monit. industr. 1851, Nr. 1590 in Pharm. Centr. 1851, 780. — (4) Chem. Gaz. 1851, 319; Pharm. Centr. 1851, 753.

Irisirende Farbenüberzüge.

Nach Bergeat (1) werden die dünnen irisirenden Farbenüberzüge auf Bronze und Messing auf galvanischem Wege erhalten, indem man den Gegenstand mit dem Kohlenende einer Bunsen'schen Batterie in Verbindung bringt und ihn in eine Lauge aus 500 Grm. Aetzkali mit 1 Liter Wasser taucht, die man zuvor mit etwas Bleiglätte gekocht hat. Beim Schliefsen der Kette entstehen die Farben, und laufen durch Goldgelb, Orange, Roth in Blau und Grün über. — Nach Geubel (2) soll man solche Ueberzüge auf Kupferblech erhalten, wenn man auf die mit Salzsäure befeuchtete Oberfläche derselben Schwefelwasserstoff wirken läfst.

Salze. Potasche.

Bley (3) findet in der neuerdings wieder auftretenden Illyrischen Potasche, nachdem diese einige Jahre auf dem Markte fehlte, in zwei Proben auf 100 Theile :

Kohlens. Kali	78,75	82,85
„ und schwefels. Natron	12,50	12,50
Kieselerde und Gyps . . .	8,75	4,65

Gatty (4) hat ein Patent darauf genommen, die Fabrikation von Weinsteinsäure mit der von kohlens. Kali zu verbinden. Er benutzt dazu das neutrale weins. Kali, welches nach der Sättigung des Weinsteins mit Kreide aufgelöst bleibt. Nach der Patentbeschreibung soll diese Auflösung mit der erforderlichen Menge Kalkmilch versetzt, und nach geschehener Umsetzung Kohlensäure hindurchgeleitet werden. Die Flüssigkeit, welche nach Beendigung des Processes kohlens. Kali enthält, wird klar von dem weins. Kalk abgelassen, eingedampft und der Rückstand calcinirt.

Varec.

Golfier-Besseyre (5) hat eine Reihe von, an der französischen Küste gewonnenen, Varecsorten untersucht. Er

(1) Aus Bull. Soc. d'encourag. 1851, 203 in Pharm. Centr. 1851, 496. — (2) Arch. Pharm. [2] LXVII, 289. — (3) Arch. Pharm. [2] LXVIII, 151. — (4) Aus Lond. Journ. of Arts 1851, 180 in Dingl. pol. J. CXX, 65; Pharm. Centr. 1851, 432. — (5) Ann. ch. phys. [3] XXXIII, 14; J. pr. Chem. LIV, 263; Pharm. Centr. 1852, 188.

bediente sich, mit wenigen Modificationen, der von Gay-Lussac angegebenen Methode mit titrirten Flüssigkeiten, so wie der thermometrischen Analyse zur Bestimmung des Verhältnisses der Kali- zu den Natronsalzen. Sämmtliche 34 Sorten hinterliefsen bei der Behandlung mit Wasser einen darin unlöslichen, oder doch sehr schwerlöslichen, aus Sand und Erdsalzen bestehenden Rückstand. Das Verhältnifs der löslichen Salze zu diesem Rückstand schwankte zwischen den Extremen 20,5 : 79,5 und 72,5 : 27,5; jene betragen daher zwischen $\frac{1}{5}$ und $\frac{8}{11}$ des Ganzen. — Der auflösliche Theil, welcher allein näher untersucht wurde, bestand aus Kali- und Natronsalzen in sehr schwankenden Verhältnissen, und zwar nach der, von Golfier-Besseyre beliebten, Gruppirung der Basen und Säuren in folgenden Grenzen : das schwefels. Kali wechselte von 44 bis 11 pC. (der Summe der löslichen Salze) und sank sogar in einem Fall auf 2 pC., das Chlorkalium von 35 bis auf 12 pC., selbst bis 0,36; das Jodkalium betrug nur Hundertel von Procenten; das Chlornatrium wechselte von 70 bis 9 pC., das kohlens. Natron, welches in derartigen Producten sehr in den Hintergrund tritt, von 17 bis 9 pC. und fehlte zuweilen; das schwefels. Natron fehlte meist ganz, erreichte jedoch einigemal die Höhe von 18, selbst 35 pC.; ebenso kam das unterschwefligs. Natron ausnahmsweise bis 20 pC. vor, fehlte aber meist ganz.

Varec.

Schrötter und Pohl (1) analysirten zwei im Handel vorkommende Sorten Seesalz, die eine aus dem Salzgarten von *St. Felice* bei Venedig (a), die andere aus dem von *Trapani* in Sicilien (b). Beide Sorten hinterliefsen, in Wasser gelöst, einen aus Kalk, Thonerde, Eisenoxyd, Magnesia, Phosphorsäure, Kohlensäure und Quarzsand bestehenden Rückstand; die filtrirte Lösung erwies sich frei von kohlens. Salzen, von Fluorverbindungen, phosphors. Salzen, Brom und Jod. Die Analyse ergab in 100 Theilen des in der Lösung enthaltenen Salzgemenges :

Seesalz.

(1) Wien. Acad. Ber. VI, 224; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 415.

Seesalz.

		a.	b.
Chlornatrium	. . .	95,91	96,35
Chlormagnesium	. .	0,46	0,50
Schwefels. Natron	. .	0,40	0,51
„ Kalk	. .	0,49	0,45
Unlösl. Rückstand	. .	0,16	0,07
Wasser	. . . .	2,58	2,12

Salpeter.

Nach Gentele (1) soll man zum Zweck der Fabrikation des Kalisalpeters aus dem Natronsalpeter eine siedende Lösung des letzteren zu einer siedenden Lösung von ebensoviel Potasche fliefsen lassen. Es falle einfach-gewässertes kohlens. Natron in Menge heraus, welches ausgeschöpft wird. Der Rest des Natrons lasse sich dann vom Salpeter durch Mehlmachen trennen.

Ueber das Vorkommen und die Gewinnung des Salpeters in Ungarn haben Szabó (2) und J. Moser (3) Mittheilungen gemacht. — Ueber Prüfung des Rohsalpeters vgl. diesen Jahresbericht S. 627.

Seife.

In Bezug auf Bereitung von Seife mit Stärkezusatz, welcher bei vielen Toiletteseifen als nothwendig, bei gewöhnlicher Seife in Riegeln jedoch als eine Verfälschung anzusehen sei, theilt Pohl (4) mit, dafs eine derartige Seife seit einiger Zeit in Wien im Verkehr vorkomme, die auf sogenanntem kaltem Weg durch Rühren, aus 6 bis 10 Pfund Stärke, 40 bis 60 Pfund Fett und 100 Pfund Soda (mit 110 Pfund Kalk zu Aetzlauge von 18° B. gemacht), dargestellt werde. Das Product fühle sich elastisch an, sei auf dem Schnitt ziemlich weifs, ganz homogen und werde beim Trocknen holzbraun. Die Stärke könne darin noch durch Jod nachgewiesen werden. Eine Probe gab : 53,82 pC. fette Säuren, 6,17 nicht völlig reine Stärke, 36,41 Wasser und 3,60 Natron und Verlust.

Mörtel- und hydraul. Kalk.

Schafhäutl (5) giebt in einem Beitrag zur Geschichte der Cemente oder hydraulischen Mörtel in England eine

(1) Aus Kunst- u. Gewerbe-Blatt für Baiern 1851, 209 in Pharm. Centr. 1851, 592. — (2) Jahrb. der k. k. geologischen Reichsanstalt, 1850, 324. — (3) Ebendaselbst, 453. — (4) Wien. Acad. Ber. VI, 582; J. pr. Chem. LVI, 61. — (5) Dingl. pol. J. CXXII, 186. 267.

Reihe von historischen und technischen Notizen, insbesondere über *Roman Cement*, *Portland Cement* und das sogenannte *Concrete*, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen.

Mörtel und hydraul. Kalk.

In einem Anhang über den glänzenden Stucco der Alten sucht Schafhäutl die Lücken in der Theorie vom Erstarren der Mörtel durch Andeutungen zu ergänzen, worin er darauf hinweist, daſs es zwischen Flüssigkeit und Festigkeit einen dritten und mittleren Zustand gebe, der sich bei Erscheinungen der genannten Art, so wie bei geologischen, geltend mache, aber einer speciellen Aufmerksamkeit noch viel zu wenig gewürdigt werde. Die Chemie für diesen Mittelzustand, die Staitochemie im Gegensatz zur Hygrochemie, die Lehre von den Verbindungen weicher Körper, müsse erst noch geschaffen werden.

Schafhäutl theilt in obiger Abhandlung gelegentlich eine von ihm ausgeführte Analyse der *Sheppey Stones*, d. h. der auf der Insel Sheppey vorkommenden, zu dem *Roman-(Parkers-) Cement* dienenden, Kalknieren (a) mit. Einen hydraulischen Kalk von Sievering bei Wien (b) analysirte Pohl (1). Die Analysen ergaben in 100 Theilen, insbesondere für den in Salzsäure

löslichen Theil	a.	b.	unlöslichen Theil	a.	b.
Kohlens. Kalk	67,12	48,86	Kieselerde	16,51	30,98
„ Magnesia	1,33	2,50	Thonerde	4,20	1,72
„ Eisenoxydul	5,50	3,50	Eisenoxyd	1,03	Spur
„ Manganoxydul	1,55	Spur	Manganoxyd	0,61	Spur
Thonerde	0,41	10,31	Kalk	—	0,80
Schwefels. Kalk	—	Spur	Magnesia	0,41	—
Phosphors. „	—	Spur	Schwefels. Kalk	—	Spur
	75,91	64,67	Kali mit Spuren von Natron	0,88	—
			Bitumen	—	1,47
				23,64	34,97

La Roche (2) fand in einem hydraulischen, unter anderen zum Hafenbau in Mannheim verwendeten, dem Lias angehörenden und bei Wiesloch brechenden Kalk in zwei

(1) Wien. Acad. Ber. VI, 584. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XXIII, 98.

Mörtel und hydraul. Kalk.

Analysen die Resultate a und b; Adler (1) in einem als Portland-Cement verkauften Pulver die Resultate c:

	a.	b.	c.
Kalk	42	44,0	48,16
Eisenoxyd	3	3,0	12,00
Thonerde	12	10,5	3,12
Kieselerde	4	4,3	27,00
Kohlensäure	35	36,0	7,68
Feuchtigkeit und Verlust	4	2,2	
Schwefelsäure	—	—	2,06
	100	100,0	100,00

Marignac (2) untersuchte zwei hydraulische Kalke von der Drance:

Kohlens. Kalk	Kohlens. Magnesia	Thon	Wasser	Summe
50,25	40,95	8,17	0,92	100,29
50,36	41,99	7,05	0,37	99,77

Bleiweifs.

Die von J. A. Phillips analysirten, bereits S. 357 dieses Berichts besprochenen, Bleiweifssorten nach der holländischen Methode zeigten nicht immer gleiche Beschaffenheit. Das gewöhnlich gute und gelungene Product war hart und fest (a); doch erhält man hie und da in einzelnen Töpfen das Bleiweifs weich, schwammig und leicht zwischen den Fingern zerreiblich (b). Wie die nachstehenden Analysen von Phillips erweisen, liegt diefs nicht in einem Unterschied in der Zusammensetzung; doch giebt es mitunter einzelne Sorten (wie c), die von der gewöhnlichen Zusammensetzung abweichen.

Bezeichnung der Bleiweifse	Kohlensäure	Bleioxyd	Wasser	
W. Blackett's	11,26	86,51	2,23	a.
Darlington's	11,62	86,36	2,05	a.
W. Blackett's	11,58	86,11	2,34	b.
Darlington's	11,53	86,27	2,21	b.
W. Blackett's	12,58	85,52	1,58	c.

Alle 5 Sorten waren völlig frei von essigs. Bleioxyd. Wenn diese Ergebnisse mit denen Mulder's übereinstimmen, so weichen sie dagegen von denen Richardson's

(1) Jahrb. pr. Pharm. XXIII, 99. — (2) Arch. ph. nat. XVIII, 50.

ab. Phillips vermuthet den Grund in dem allzuhohen Hitzgrad, bei welchem der letztere das Bleiweifs trocknete, denn zufolge darüber angestellter Versuche verliere dieses schon bei 150° alles gebundene Wasser und gegen 170° schon Kohlensäure.

Bleiweifs.

Chroms. Salze.

Nach Swindell (1) soll die Aufschliefsung von Chromerzen für die Fabrikation von chroms. Salzen durch Glühen des gepulverten Erzes mit Kochsalz, Chlorkalium oder Kalkhydrat (je nachdem man Natron-, Kali- oder Kalksalz fabricirt) bei beginnender Weifsglühhitze in einem Flammofen vorgenommen werden, während ein Strom von sehr heifsem Dampf über das öfter umzurührende Gemenge geleitet wird.

Kalkblau.

Gentele (2) hat eine kupferoxyd- und kalkhaltige blaue Farbe untersucht, welche unter dem Namen Kalkblau in dem Handel vorkommt. Eine weniger schöne Art Kalkblau erhält man durch Fällen von Kupfervitriol mit sehr dünner Kalkmilch im Ueberschufs und in der Kälte. Die schönere, von Gentele vorzugsweise untersuchte Art stellt man durch Fällen einer Lösung von 100 Theilen Kupfervitriol und 12½ Theilen Salmiak mittelst der Kalkmilch von 30 Theilen gebranntem Kalk in der Kälte dar; die Flüssigkeit entfärbt sich erst nach einigen Tagen vollständig. Eine Kupfervitriollösung mit einem Ueberschufs von Ammoniak versetzt und in Kalkwasser getröpfelt giebt denselben Niederschlag (a), der sich jedoch beim Auswaschen zersetzt und in Ammoniak löslich wird. Tröpfelt man Kalkwasser oder Kalkmilch in die ammoniakalische Kupferlösung, so entsteht gleichfalls der blaue Niederschlag, der sich jedoch Anfangs wieder auflöst; setzt man so lange Kalkmilch zu, bis er anfängt bleibend zu werden und filtrirt alsdann, so giebt die Flüssigkeit prachtvolle blaue nadelförmige Krystalle (b). Bei hinreichendem Kalkzusatz wird die Flüssigkeit indessen gänzlich entfärbt. Die Analyse ergab :

(1) Chem. Gaz. 1851, 419; Dingl. pol. J. CXXII, 298. — (2) Dingl. pol. J. CXXI, 868.

Kalkblau.

	a.	b.	
Wasser	18,76	26,01	27,00
Schwefelsäure	11,20	23,83	—
Kupferoxyd	46,85	33,56	33,44
Kalk	16,19	16,19	—
Verlust (Kohlensäure)	7,00	—	—
	100,00	99,59	

Gentele berechnet aus b die Formel 5 (CaO, SO_3, 2 HO) + 7 (CuO, 2 HO) (die Analyse paſst indessen nicht minder gut auf das einfachere Verhältniſs 2 : 3 beider Glieder), und construirt daraus eine Vorschrift für die Bereitung. — Durch Digestion von schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak mit schwefels. Kalk entstand kein derartiger Niederschlag. Kali und Natron statt des Kalks angewendet erzeugten Fällungen anderer Art, wie zu erwarten stand. Die Gegenwart von Ammoniak macht das Kupferoxydhydrat weit beständiger und erleichtert so die Darstellung.

Farben an alten Malereien.

Dumas und Persoz (1) haben eine aus dem 13ten Jahrhundert stammende Wandmalerei (der *Sainte Chapelle* zu Paris) auf die chemische Natur der dabei verwendeten Stoffe untersucht. Die Malerei ist auf Goldgrund, der Goldgrund auf einen firniſsartigen Ueberzug (er bestand aus 81 pC. Bleioxyd und 19 fetten Säuren) aufgetragen, dessen oberste Schichte mit Mennige roth gefärbt ist. Das Weiſs der Malerei selbst gab sich als ein in Essigsäure lösliches Bleipräparat (wahrscheinlich Bleiweiſs), eine Art Blau als phosphors. Eisenoxyd, ein anderes Blau als Ultramarin, ein Hochroth als Zinnober, Braun wie auch Gelb als Ocker zu erkennen. Das Rosa an einigen Blumen schien anfangs Krapplack zu sein, ergab sich aber als wahrscheinlich identisch mit der Farbe, die man durch Pulvern einer an der französischen Küste häufigen rosarothen Muschel (*Tellina fragilis*) erhält; ein sich ganz ähnlich verhaltendes Violett gleicht ebenso dem Pulver der violetten Theile der

(1) Compt. rend. XXXIII, 509; Instit. 1851, 362; J. pr. Chem. LV, 44.

Schale von *Neritina fluviatilis*. Es seien, schliefst der Bericht, diese Farben nicht als vorher mit Firnifs angemachte Oelfarben, sondern anscheinend vielmehr trocken durch Bestäubung der mit Firnifs bestrichenen Flächen aufgetragen, so etwa, wie man gewisse Töpferwaaren glasirt.

Farben an alten Malereien.

Glasbereitung. Trübwerden des Glases.

Splitgerber (1) machte die Beobachtung, dafs manche Arten Glas bei mäfsigem Erhitzen in der Spiritusflamme trübe, rissig, sogar rauh wurden, aber nur an der Oberfläche. Er giebt an, es sei dies ein Kennzeichen schlechter, mit Alkali übersetzter oder mit zu wenig Kalk geschmolzener Gläser, welche defshalb mehr oder weniger von einem Tropfen darauf gestrichenen geschmolzenen Chlorcalciums angegriffen werden. Dieses Trübe- und Rissigwerden entstehe durch Vertreibung von, mit der Glasoberfläche chemisch verbundener, Feuchtigkeit. und beruhe auf einer noch unsichtbaren Verwitterung. Ein solches Glas gab ihm ⅛ pC., ein anderes 1 pC. Wasser beim Erhitzen. Als die trüb gewordene Oberfläche eines Glases abgeschliffen wurde, zeigte die neue Oberfläche die Erscheinung nicht mehr.

Agriculturchemie. Bodenkunde. Kreideformation als Untergrund.

Th. Way (2) untersuchte sämmtliche in England vorkommende Gebilde der Kreideformation, die dort als Untergrund eine Rolle in der Landwirthschaft spielen. Was die agronomisch wichtigeren Bestandtheile anbelangt, so enthalten diese (die koprolithenführenden Schichten abgerechnet, die in dieser Untersuchung nicht mitbegriffen sind) meist nur Spuren von Phosphorsäure, die aber in einer Mergelart *(Green marl)* auf 3,76 pC. steigt. Derselbe Mergel enthält 3,66 Kali, 1,51 Natron. In den übrigen Gebilden, mit

(1) Pogg. Ann. LXXXII, 453; Dingl. pol. J. CXX, 195; Pharm. Centr. 1851, 480; Arch. Pharm. [2] LXVIII, 177. — (2) Journ. of the Royal Agric. Soc. of England XII, 545.

Ausnahme der eigentlichen Kreide, die nur Bruchtheile von Procenten enthält, bewegt sich der Alkaligehalt zwischen 2 und 4 Procent, worin bald Natron, bald Kali überwiegt.

Titan im Boden.

Salm-Horstmar (1) macht darauf aufmerksam, dafs das Titan ein sehr verbreiteter, obgleich in den Analysen ganz unberücksichtigt gebliebener Bodenbestandtheil sei, den er in den meisten Bodenarten, namentlich in dem Sand der Nordseeufer und im Thon von Grofsalmerode (2), aufgefunden habe, in letzterem im Betrag von etwa 1 pC. Titansäure.

Nilschlamm.

M. W. Johnson (3) fand in einer Probe Nilschlamm aus der Nähe von Kairo die Zusammensetzung Nr. 72 und 73 der Tabelle C, welche ziemlich nahe mit der früher von Payen und Poinsot (4) gefundenen übereinstimmt. Wasser entzog diesem Nilschlamm 1,06 pC. anorganische und 0,24 organische Theile, zusammen 1,30 pC., und hinterliefs 93,84 pC. unorganische und 4,85 organische Materie, zusammen 98,69 pC. Er enthielt im lufttrockenen Zustand 7,78 pC. Wasser. In einer gleichzeitig untersuchten Probe Nilwasser fand Johnson Eisenoxyd, Kalk, Bittererde, Natron, Kieselerde, Kohlensäure, Schwefelsäure, Chlor und organische Substanzen, vermochte aber, wegen zu spärlichen Materials, die nur in geringer Menge vorkommenden Bestandtheile nicht bestimmt nachzuweisen.

Brennen der Thonböden.

A. Völcker (5) hat sich mit der Aufsuchung der Ursachen beschäftigt, welche die in der britischen Landwirthschaft so gebräuchliche Verbesserung schwerer Thonböden durch Brennen bedingen. Er sieht den Vortheil sowohl in mechanischen als chemischen Veränderungen. Durch die ersteren verwandele sich der schwere steife Boden in einen lockeren, porösen, den Atmosphärilien und Ackerwerkzeugen weit zugänglicheren. Er findet, dafs ungebrannter Thon mehr Ammoniak ausgiebt, als gebrannter

(1) J. pr. Chem. LIV, 129. — (2) Vergl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., II, 430. — (3) Chem. Soc. Qu. J. IV, 143; Pharm. Centr. 1852, 152. — (4) Jahresber. f. 1850, 646. — (5) Journ. of the Royal Agric. Soc. of England XII, 496; Chem. Gaz. 1852, 121; J. pr. Chem. LVI, 159.

Thon, nachdem dieser einige Monate der Luft ausgesetzt war. Es scheint ihm überhaupt die von letzterem absorbirte Menge Ammoniak (0,0002 d. Gew.) zu gering, um ihr irgend einen Effect zuzuschreiben. — Um Einsicht in die chemischen Veränderungen zu erhalten, unternahm Völcker die Analyse von Thonproben vor und nach dem Brennen bei verschiedenen Hitzgraden, und zieht aus der Vergleichung derselben nachstehende Schlüsse von allgemeinerem Interesse. Der natürliche Thon enthält neben seinen Hauptbestandtheilen Phosphorsäure, Kali und Natron in sehr merklichen Mengen (die Alkalien bis über 2 pC.), ferner einen in verdünnter Salzsäure aufschliefsbaren Bestandtheil, worin sich ebenfalls Alkalien und Phosphorsäure vorfinden; die Quantität des so aufschliefsbaren Theils, sowie der Gehalt dieses letzteren an Alkali (nicht aber an Phosphorsäure) nimmt durch Brennen anfangs sehr zu, bei stärkeren Hitzgraden wieder ab. Es sei die Wirksamkeit des Brennens wesentlich dem vermehrten Gehalt des Thons an disponiblem Alkali zuzuschreiben, und erkläre sich daraus, warum dieser Erfolg besonders auffallend bei rübenartigen Ernten sei; durch Brennen, besonders bei gleichzeitiger Anwendung von Aetzkalk, erreiche man dasselbe auf einmal und rasch, was man durch die Brache erst mit grofsem Zeitaufwand erziele; es sei dazu hinreichend, den Thon bei einer Hitze zu brennen, bei der seine organischen Bestandtheile nur verkohlen, bei höherer Temperatur zerstöre man den rechten Grad von Porosität und vermindere zugleich das disponible Alkali; daher das häufige Mifslingen der Operation in der Praxis, neben glänzenden Erfolgen. — Wie man sieht sind diese Beobachtungen, wie auch Völcker zugiebt, nicht alle neu.

Brennen der Thonböden.

Girardin (1) hat mehrere sogenannte concentrirte Dünger (*engrais concentrés*), d. h. künstliche Gemische, welche

Dünger.

(1) J. pharm. [3] XIX, 131; Dingl. pol. J. CXX, 454. Anleitung zur Untersuchung solcher Dünger giebt Jacquelain Compt. rend. XXXIII, 398; Instit. 1851, 330.

Dünger. in kleinem Volum eine grofse Düngekraft repräsentiren, wie der Bickes'sche Dünger, der von Huguin, von Dusseau u. A., untersucht. Sie sind mehr oder weniger Gemenge von phosphors. Erden, löslichen Salzen und organischen Substanzen. In Bezug auf die erhaltenen Zahlenwerthe und Einzelheiten verweisen wir auf die Abhandlung.

Sussex (1) räth, den flüssigen Inhalt der Cloaken, um ihn transportabler zu machen und ihn leichter in eine trockene Form zu bringen, mit etwas Säure und dann mit 5 bis 6 pC. kiesels. Natron zu versetzen, so dafs das Ganze durch Bildung von Kieselgallerte erstarre.

In getrocknetem Blut, wie es gegenwärtig fabrikmäfsig gewonnen und als Dünger in den Handel gebracht wird, fand Th. Way (2) in 7 Proben Nachstehendes :

	Wasser	Stickstoff	Aeq. d. Stickstoffs an Ammoniak
Nr. 1.	8,78	13,24	16,07
„ 2.	7,91	13,58	16,49
„ 3.	6,19	13,93	16,91
„ 4.	21,81	11,44	13,89
„ 5.	29,46	10,45	12,69
„ 6.	22,11	11,38	13,82
„ 7.	35,43	8,74	10,59
Mittel	18,81	11,82	14,35

Th. J. Herapath (3) hat verschiedene Fossilien (Knochen, Koprolithen und Pseudokoprolithen) aus der Crag-Formation in England mit Rücksicht auf ihren Düngewerth analysirt, ferner Mittheilungen gemacht (4) über Bereitung, Anwendung und Zusammensetzung des in England als *superphosphate of Lime* verkauften Düngers. Wir verweisen wegen des localen Interesses des Gegenstandes auf die Abhandlungen.

Ueber die Asche der in Norddeutschland häufig als Dünger unter dem Namen »Post« verwendeten *Chara foetida* vgl. bei Pflanzenaschen.

(1) J. pharm. [3] XX, 266; Dingl. pol. J. CXXIII, 476. — (2) Journ. of the Royal Agric. Soc. of England XII, 584. — (3) Journ. of the Royal Agric. Soc. of England XII, 91. — (4) Daselbst, 204.

Dünger.

Lawes und Gilbert (1) haben eine Reihe von Versuchen in grofsem Mafsstab über die Mineraldüngung, insbesondere über die von Liebig darüber aufgestellten Ansichten durchgeführt. Sie ziehen daraus den Schlufs, dafs die chemische Analyse der Culturgewächse in keiner Weise, weder in Betreff der organischen, noch der anorganischen Bestandtheile, soweit diese dem Feld durch die Erndte entzogen werden, eine Richtschnur für die künstliche Zusammensetzung von Dünger an die Hand gebe.

Düngung der Wälder.

Chevandier (2), seit 1847 mit umfassenden Versuchen über die Anwendbarkeit von Düngemitteln in der Forstcultur beschäftigt, giebt in einer vorläufigen Veröffentlichung mit Umgehung der Details eine Uebersicht der gewonnenen Resultate, aus der wir Nachstehendes entnehmen. — Er wählte als Versuchsforst dem Vogesensandstein, dem bunten Sandstein und dem Muschelkalk angehörige Districte mit verschiedenen Beständen, theils Nadel-, theils Laubholz, die aber in Bezug auf Lage, Dichtigkeit des Waldwuchses und ähnliche Umstände eine möglichst sichere Vergleichung zuliefsen. Sie waren sämmtlich jüngere Bestände, die noch in den oberen Regionen des Erdreichs wurzelten, welchen der Dünger zunächst einverleibt wurde. Jedem Versuch war eine besondere Parzelle mit zwei Abtheilungen zugewiesen. Die eine Abtheilung diente, um die Nachhaltigkeit des Düngemittels kennen zu lernen, und wurde nur im ersten Jahre, die andere Abtheilung auch in den folgenden Jahren gedüngt. In jedem District blieb eine Parcelle reservirt, d. h. ohne künstliche Bodenverbesserung, um den Holzertrag dieser mit dem in den Abtheilungen, also unter dem Einflufs der Düngemittel erzielten,

(1) Journ. of the Royal Agric. Soc. of England XII, 1; im Ausz. Chem. Gaz. 1851, 298; Instit. 1851, 310. Vgl. Pusey's darauf gestützte Ansicht über den Einflufs der Chemie auf die Landwirthschaft, Journ. of the Royal Agric. Soc. of England XI, 381, sowie Liebig's Erwiderung darauf, Chem. Briefe, 3. Aufl., 1. Abdr., 641; Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 116. — (2) Compt. rend. XXXIII, 633; Instit. 1851, 393; J. pr. Chem. LV, 179; Dingl. pol. J. CXXIII, 461.

Düngung der Wälder. vergleichen zu können. Die Bestimmung des jährlichen Holzzuwachses geschah mittelst fortlaufender Messungen an in jeder Parcelle dazu auserwählten Stämmen (im Ganzen 5530 Stück). Durch Combination der so erhaltenen Mittelwerthe entstanden Mittelwerthe höherer Ordnung, welche nachstehenden Folgerungen Chevandier's zu Grunde liegen. Die dem Versuch unterworfenen Düngemittel lassen sich unter vier Kategorien bringen. 1) Entschieden günstig auf Holzzuwachs wirkende (Schwefelcalcium - Kalk [Auslaugerückstand der Sodafabriken], Salmiak, Gyps, Holzasche, schwefels. Ammoniak, Poudrette, Kalk, ungebrannte Knochen); 2) von sehr schwacher oder von zweifelhafter Wirkung darauf (kohlens. Kali, geronnenes Blut, Knochenasche, Gemische aus gleichen Theilen Chilisalpeter, ungebrannten Knochen, Eisenvitriol und kohlens. Kalk, sowie aus gleichen Theilen Kalisalpeter mit ungebrannten Knochen); 3) ohne allen Einflufs (kohlens. Natron, Kalisalpeter, Kochsalz); 4) von nachtheiliger Wirkung (Eisenvitriol für sich und zu gleichen Theilen mit gebranntem oder ungebranntem Kalk; verhielt sich in einigen Fällen indifferent). Der Mehrertrag an Holz belief sich bei den Düngern der ersten Categorie und einmaliger Düngung auf 4 bis 23 pC., bei nachhaltiger Düngung, wobei die Bäume zusammen die 4 fache Dosis erhielten, auf 24 bis 40 pC. des entsprechenden Zuwachses ohne Düngung. Bei der Billigkeit der meisten dieser Düngemittel glaubt Chevandier, dafs so günstige Erfolge denselben Anspruch auf die Anwendung im Grofsen geben.

Düngung mit schwefels. Salzen. J. Pierre (1) nahm Veranlassung, seine im vorigen Bericht S. 659 besprochenen Versuche über den Einflufs der verschiedenen Salze auf den Ertrag an Esparsette auch in dem darauffolgenden Jahre, aber nur soweit als es die schwefels. Salze angeht, zu wiederholen, um zu sehen, wie weit die äufseren Bedingungen des Wachsthums, insbesondere die Witterung und das Alter des Culturgewächses,

(1) Compt. rend. XXXII, 337; Instit. 1851, 74; Dingl. pol. J. CXX, 229.

Düngung mit schwefels. Salzen.

dabei im Spiel seien. Das Versuchsfeld, der Gang der Beobachtung, kurz die übrigen Umstände blieben dieselben, bis auf den natürlichen Wechsel der Witterung und den Umstand, dafs die Esparsette nunmehr im dritten Jahre stand und für dieses Beobachtungsjahr aus anderweitigen Gründen nur der erste Schnitt in Betracht genommen werden konnte. Unter diesen Voraussetzungen fand Pierre seine früheren Erfahrungen im Ganzen bestätigt, und schliefst daraus Folgendes: Ungebrannter Gyps wirke, alles übrige gleichgesetzt, kräftiger als gebrannter Gyps, so lange kein anderes Salz zugesetzt sei; umgekehrt scheine es sich dagegen zu verhalten, wenn der Gyps mit Kochsalz gemengt werde. Schwefels. Natron und schwefels. Ammoniak seien der Ertragserhöhung günstig, und zwar um so mehr, je gröfser die Zufuhr, wenigstens innerhalb der Grenzen des Versuchs (250 bis 100 Kilogrm. auf die Hectare). Gebe man dem Feld von diesen beiden schwefels. Salzen nacheinander Zufuhren, welche gleichviel Schwefelsäure repräsentiren, so sei der beste Erfolg dem Anschein nach auf Seiten des Ammoniaksalzes; dieses übertreffe selbst unter diesen Bedingungen mit Kochsalz versetzten Gyps. Es sei sonach den mit der Schwefelsäure verbundenen Basen wohl eine active Rolle zuzuschreiben.

Gypsen.

Fellenberg (1) hat die oft behandelte Frage über die Wirkung des Gypsens auf Klee wieder aufgenommen, um die seither darüber vorgebrachten Ansichten, insbesondere derjenigen Autoren einer experimentellen Lösung entgegen zu führen, welche jene Wirkung einfach einer vermehrten Kalkzufuhr zuschreiben. Dieses als richtig vorausgesetzt, müsse unter gleichen Umständen der Kalkgehalt im gegypsten Klee gröfser sein, als im ungegypsten.

Zum Zwecke einer vergleichenden Aschenanalyse verschaffte sich Fellenberg dazu auserlesene Proben von Klee und Esparsette der Ernte von 1850, befreite diese

(1) Mittheil. der Berner naturforschenden Gesellschaft 1851, 74.

Gypsen. sorgfältig von Staub und Erde, und trocknete sie anfangs in der Sonne, dann bei 100°, zuletzt bei 110° im Luftbad. Die Analyse des nach der Rose'schen Methode (Verkohlung; Ausziehen der Kohle nacheinander mit destillirtem Wasser und Salzsäure; Verbrennung des Kohlenrückstandes) eingeäscherten Materials, deren Gang nicht näher beschrieben ist, gab nachstehendes Resultat :

	Esparsette		Klee	
	ungegypst	gegypst	ungegypst	gegypst
Aschenprocente der trocknen Substanz	4,83	4,53	9,39	9,47
Kieselerde	6,79	4,68	0,21	—
Kohlens. Magnesia . .	16,79	15,72	7,05	7,79
„ Kalkerde . .	29,11	27,67	25,13	26,99
Phosphors. Kalkerde . .	18,57	19,04	15,82	13,67
„ Kali . . .	0,07	0,29	0,18	—
Schwefels. Kali . . .	3,00	10,87	1,16	4,92
Kiesels. „ . . .	6,60	7,84	3,23	2,83
Kohlens. „ . . .	17,49	11,78	45,07	42,81
Chlorkalium . . .	1,57	2,10	2,14	0,96
	99,99	99,99	99,99	99,97

Spuren von Natron und von Eisenoxyd bei der phosphors. Kalkerde blieben unberücksichtigt. Diese Ergebnisse unterstützen, schliefst Fellenberg, die auf vermehrte Kalkzufuhr gegründete Ansicht nicht, denn der Kalkgehalt erscheint durch das Gypsen bei dem Klee kaum vermehrt, bei der Esparsette sogar vermindert; dagegen ist in beiden Fällen eine entschiedene, das 3- bis 4 fache erreichende Vermehrung der Schwefelsäure in den gegypsten Pflanzen vorhanden. Eine vergleichende Bestimmung des Schwefels der gegypsten und nichtgegypsten Pflanzen, die im Zusammenhang damit besonderes Interesse gehabt hätte, mifslang nach mehreren versuchten Methoden gänzlich. Wenn, folgert Fellenberg weiter, der Gyps hauptsächlich durch seine Schwefelsäure wirkt, so sei das bei der geringen Menge, die durch denselben den Gewächsen zugeführt werde, nicht so zu verstehen, als ob seine Schwefelsäure unmittelbar als Dungstoff wirke; vielmehr sei der Gyps lediglich als Mittel zur Fixirung des Ammoniaks im Boden anzusehen.

Besprengen mit sehr verdünnter Schwefelsäure, anstatt des Gypsens, bewirke ebenfalls ein sehr kräftiges und üppiges Wachsthum.

Pflanzenernährung. Ernährung der Haferpflanze.

Salm-Horstmar (1) hat eine Fortsetzung seiner (im Jahresber. f. 1849, S. 661 besprochenen) früheren Arbeit über die Ernährung der Haferpflanze ausgeführt, um diese letztere zu controliren und weiter auszudehnen. Der Gang und die Art der Ausführung der Versuche wurde im Wesentlichen beibehalten, mit dem Unterschied jedoch, dafs, als Boden der künstlichen Ernährung, der früher gebrauchten Zuckerkohle nunmehr Medien substituirt wurden, wie geglühter Quarzsand, Quarz- und Bergkrystallpulver, gestofsenes Porcellan, künstlich dargestellte Kieselerde, ebenso gewonnener kohlens. Kalk u. dgl., die der Beschaffenheit des natürlichen Bodens näher stehen. Bei den Versuchen wurden den Pflanzen durch diese Medien zweierlei Nahrungsstoffe zugeführt : stickstoffhaltige Substanzen und anorganische, wie sie die wichtigsten Bestandtheile der Pflanzenaschen ausmachen (Kieselerde, Kali, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Phosphorsäure und Schwefelsäure). Es bestätigte sich zunächst das aus den früheren Versuchen hervorgegangene Hauptresultat, dafs diese beiden Kategorien für ein normales Wachsthum der Pflanzen stets gleichzeitig in dem Boden vorhanden sein müssen. Die Abwesenheit von einem oder dem andern der 7 anorganischen Stoffe bedinge, folgert Salm-Horstmar weiter, selbst bei Gegenwart stickstoffhaltiger Zusätze gänzliche oder theilweise Störung in der Ausbildung der Organe. Werden jene 7 Stoffe vereint und in passender Weise (mit den stickstoffhaltigen Zusätzen) zugeführt, so reiche dies für ein kräftiges und regelmäfsiges Wachsthum der Pflanze bis zur Blüthenentwicklung einschliefslich zu, aber nicht weiter; die normale Fruchtbildung und naturgemäfse Be-

(1) J. pr. Chem. LII, 1; LIV, 129; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 203. 209; Ann. ch. phys. [3] XXXII, 461; XXXV, 54.

Ernährung der Haferpflanze.

endigung der Vegetation sei damit noch nicht ermöglicht, sie hänge vielmehr von einer Bedingung ab, die damit noch keineswegs erfüllt sei. Als diese Bedingung müsse er, auf Grund seiner weiteren Versuche, das Vorhandensein von Natron neben den genannten Bestandtheilen bezeichnen. Der Thonerde komme dabei eine nur vermittelnde Rolle zu; über das Verhalten des Mangans und Chlors müfsten spätere Versuche entscheiden. Als ein wichtiges Kennzeichen für das gänzliche oder theilweise Fehlen von zur Fruchtbildung nothwendigen Stoffen verdiene das Erscheinen von Nebenhalmen mit oder nach der Reife der Frucht Beachtung, insofern dieses zu erkennen gebe, dafs die Bedingung der Fruchtbildung früher erschöpft sein könne, als die Bedingungen zum Vegetiren an sich. Wir verweisen bezüglich der zahlreichen Einzelnheiten auf die Abhandlungen, insbesondere auf die dort beigegebenen synoptischen Tabellen.

Einflufs der Magnesia auf die Vegetation.

A. Vogel d. j. (1) hat Versuche über den Einflufs der Magnesia auf die Vegetation angestellt, mit der doppelten Richtung auf das Keimen und auf die Fortentwicklung der Pflanzen. In der ersten Beziehung findet er, dafs die kohlens. Magnesia an sich das Keimen (von Kresse) nicht hindere, wohl aber mechanisch dadurch, dafs sie zu einer compacten Masse zusammenbacke und so der Entfaltung des Keimes entgegentrete. Auch in Hinsicht auf das Wachsthum der Pflanzen verhalten sich die Magnesiasalze so, und seien nicht schädlicher wie andere Erd- und Alkalisalze. — Bei dieser Gelegenheit erwähnt Vogel vorläufig einer Reihe von im Laboratorium in München noch im Gang befindlichen Versuchen, welche bezwecken, das Verhalten der verschiedensten mineralischen Substanzen zum Keimprocefs festzustellen. Wir werden auf diese Versuche zurückkommen, sobald sie im Zusammenhang bekannt sein werden.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 195; Instit. 1851, 291.

Einflufs der Bodenbestandtheile überhaupt auf die Pflanzenentwickelung.

Von der im Jahresber. f. 1850, S. 657 besprochenen ausgedehnten Untersuchung von E. Wolff ist inzwischen eine Fortsetzung »Beiträge zur Beurtheilung der Schwankungen, denen die quantitative Zusammensetzung der Asche einer und derselben Pflanze unterworfen ist« (1) erschienen, welche sich über die Zusammensetzung der Asche eines Theils der auf den Versuchsbeeten von je 2½ Quadrat-Ruthen-Fufs gewonnenen Ernten verbreitet, und zwar über:

A. Die Asche des Spergelheus (ohne Samen), und zwar war das Versuchsfeld gedüngt bei Nr. 7 mit 1 Pfund Holzasche und 32 Grm. kohlens. Kali, bei Nr. 8 mit ¼ Pfd. Asche und 8 Grm. kohlens. Kali, bei Nr. 9 mit ¼ Pfd. Asche und 80 Grm. kohlens. Natron, bei Nr. 10 mit ½ Pfd. Asche und 32 Grm. kohlens. Magnesia, bei Nr. 11 mit Nichts, bei Nr. 12 mit ¼ Pfd. Asche und 96 Grm. Kochsalz, bei Nr. 13 mit ¼ Pfd. mit Schwefel- und Salzsäure gesättigter Asche nebst 10 Grm. Kochsalz, 10 Grm. kohlens. Kali und 10 Grm. Salmiak. — Die Spergelasche gab im Wasser Lösliches (a) und darin Unlösliches (b) in 100 Theilen:

bei Nr.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.
a.	49,97	49,02	48,29	49,41	54,00	49,13	51,47
b.	50,03	50,98	51,71	50,59	46,00	50,87	48,53

B. Die Asche des Roggenstrohes, und zwar war das Versuchsfeld gedüngt bei Nr. 14 mit 1 Pfd. Holzasche und 32 Grm. kohlens. Kali, bei Nr. 15 mit ½ Pfd. Asche und 32 Grm. kohlens. Magnesia, bei Nr. 16 mit ½ Pfd. vorher mit Schwefelsäure und Salzsäure gesättigter Asche.

C. Die Asche des Buchwaizenstrohs, und zwar Nr. 25 ungedüngt, Nr. 26 mit Kochsalz, Nr. 27 mit Salpeter, Nr. 28 mit Potasche, Nr. 29 mit Bittersalz und Nr. 30 mit Kalk gedüngt.

D. Die Asche des Gerstenstrohs, und zwar Nr. 17 ungedüngt, Nr. 18 mit Kochsalz, Nr. 19 mit Salpeter, Nr. 20 mit Soda, Nr. 21 mit Potasche, Nr. 22 mit Bittersalz, Nr. 23 mit Glaubersalz, Nr. 24 mit Kalk gedüngt.

(1) J. pr. Chem. LII, 65; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 316. 321. 346.

Einflufs der Bodenbestandtheile überhaupt auf die Pflanzenentwickelung.

Die Zusammensetzung dieser Aschen ist in der Tab. C mit den obigen correspondirenden Nummern aufgeführt. — Da die Mittheilungen von Wolff über diesen Gegenstand noch nicht geschlossen, von ihm vielmehr eine Fortsetzung, sowie eine übersichtliche Discussion der Gesammtergebnisse in Aussicht steht, so ist es nicht an der Zeit, des Näheren auf die Resultate des bereits vorliegenden Theiles einzugehen. Wir beschränken uns daher auf die Bemerkung, dafs sich eine Regel oder ein Gesetz von durchgreifender Geltung über die Verhältnisse der Bestandtheile im Boden und ihre Assimilation, wodurch die isolirt stehenden Thatsachen verbunden und die zahlreichen anscheinenden Widersprüche und wirklichen Schwankungen im Aschenbestand der Pflanzen aufgelöst würden, bis jetzt nicht ergeben hat. Auch enthalten die Resultate im Allgemeinen Nichts zu Gunsten der Vertretung der Basen in den Pflanzen, obwohl in einzelnen Fällen (so bei Spergelheu zwischen Kalk und Magnesia) die Zahlen mit grofser Uebereinstimmung darauf hinweisen.

Pflanzenaschen. Weinstock.

Berthier (1) hat die Asche des Weinstocks und der Organe desselben mit Rücksicht auf die Cultur untersucht. Der für die Untersuchung bestimmte Stock, von der als *gamay* bezeichneten Sorte, 6 bis 7 Jahre alt, wurde mit reifen Trauben im October 1850 auf einem steinigen, unter Gründüngung stehenden Sandboden bei Nemours ausgewählt, dessen Untergrund kalkhaltige Quellen enthielt. Nachdem die holzigen Theile mit den Blättern von den Früchten getrennt waren, liefs man beide mehrere Monate in einem geschlossenen Zimmer eintrocknen. In diesem Zustande, also lufttrocken, wog das Holz mit den Blättern 450 Grm. und gab 26,5 Grm. Asche mit 6,2 Grm. löslichen und 20,3 unlöslichen Theilen; die Früchte wogen dagegen nur 70 Grm. und lieferten 2,96 Grm. Asche, worin 1,56 Lösliches und 1,40 Unlösliches.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXIII, 249; J. pharm. [3] XXI, 44; J. pr. Chem. LIV, 366; Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 133; Dingl. pol. J. CXXIV, 383; Pharm. Centr. 1852, 161.

…en von Asc…

(Zu Seite 708 ff. gehö…

(Tabelle C.)

19.	20.	21.	22…3.	39.	Ordnungsnummer.
Wolff					
			r		
Gerstenstroh				zweite Sorte	
			e- mmt	abge- rieben	
34,76	20,60	30,34	26[illegible],42	16,06	Kali.
2,82	5,04	2,98	2[illegible],87	1,14	Natron.
7,39	5,57	5,94	5[illegible],10	11,82	Kalk.
1,53	1,47	1,41	1[illegible],10	10,45	Magnesia.
—	—	—	[illegible],60	0,49	Thonerde.
—	—	—	[illegible],92	0,99	Eisenoxyd.
—	—	—	—	—	Manganoxyd.
3,39	3,71	3,28	6[illegible],04	7,93	Schwefelsäure.
—	—	—	—	—	Chlorwasserstoffsäure.
—	—	—	—	—	Chlor.
25,10	45,04	34,86	40[illegible],52	9,28	Kieselerde.
21,82	15,15	17,96	13[illegible],93	6,91	Kohlensäure.
3,19	3,42	3,28	3[illegible],86	34,00	Phosphorsäure.
—	—	—	—	—	Phosphors. Eisenoxyd.
—	—	—	—	—	,, Kalk, Magnesia und Eisenoxyd.
—	—	—	—	—	Chlorkalium.
—	—	—	[illegible],55	0,85	Chlornatrium.
—	—	—	—	—	Kohle.
—	—	—	—	—	Sand.
100,00	100,00	100,00	10[illegible]41	99,37	Sand.
—	—	—	[illegible]98 †)	4,58 †)	Aschenproc. der trocknen Substanz
—	—	—	—	—	,, ,, frischen ,,

†) In trockener Substanz.

(Tabelle C.)

3.	74.	75.	76.	77.	78.	Ordnungsnummer.
eth	Witting			M. W. Johnson		
…Chlorwasserstoff-säure zieht aus 100 Th.	Boden von Morschen	Marburg	Akureyri	Nilschlamm in Chlorwasserstoffsäure		
	Kurhessen		Amerika	löslich	unlöslich	
)17	0,03	0,06	0,81	1,26	—	Kali.
)10	0,03	0,05	0,77	0,89	—	Natron.
.68	50,95	0,49	4,21	3,89	1,54	Kalk.
)17	2,11	0,49	2,77	2,26	0,47	Magnesia.
)20	0,78	—	11,46	6,75	5,37	Thonerde.
)29	6,02	0,49	15,15	11,22	1,97	Eisenoxyd.
)05	—	0,02 †)	—	—	—	Manganoxyd.
)24	—	—	0,01	0,22	—	Schwefelsäure.
—	—	—	—	—	—	Chlorwasserstoffsäure.
ur	—	Spur	0,03	0,27	—	Chlor.
)24	7,07	3,24	12,49	0,76	56,10	Kieselerde.
390	10,20	—	1,32	1,37	—	Kohlensäure.
)34	Spur	0,03	—	—	—	Phosphorsäure.
—	—	—	—	—	—	Phosphors. Eisenoxyd.
—	—	—	—	—	—	" Kalk, Magnesia und Eisenoxyd.
—	—	—	—	—	—	Chlorkalium.
—	—	—	—	—	—	Chlornatrium.
—	3,99 *)	1,52	11,10	—	—	Kohle.
—	18,81 **)	94,49	39,88	3,54††)	1,99††)	Sand.
.038	100,00	100,00	100,00	32,43	67,44	Summe.
—	—	—	—	—	—	Aschenproc. der trocknen Substanz
—	—	—	—	—	—	" " frischen "

*) In Nr. 74 bis 76 Wasser.
**) " " " " " in Säure unlöslicher Theil.
†) " " " " " Manganoxydul.
††) " " " " " organ. Materie.

Berthier folgert daraus, dafs die löslichen Theile, d. h. die alkalischen Salze, von Holz und Laub viermal soviel, dafs die Asche im Ganzen neunmal soviel betrage, als die der Früchte. — Ferner untersuchte Berthier Kerne rother Trauben, sowie gesunde und abgestorbene Blätter von nicht näher bezeichnetem Ursprung. In derselben Art lufttrocken gemacht, wie vorher, und eingeäschert gaben auf 1000 Theile lufttrockner Substanz :

die Kerne . .	20 Gew.-Th. Asche mit	3,7 löslichen u.	16,3 unlösl. Thln.		
die gesunden Blätter	84 „	„ „ 12,6 „	„ 71,4 „ „		
die abgestorb. „	113,4 „	„ „ 10,0 „	„ 103,4 „ „		

Da eine gleiche Gewichtsmenge belaubten Holzes von obigem Versuch 59 Gewichtstheile Asche mit 13,8 löslichen und 45,2 unlöslichen Theilen enthält, so bestätigt sich auch hier die öfter gefundene Wahrheit, dafs die Asche in den Blättern bei weitem gegen die im Holz vorwaltet. — Die speciellere Analyse der Asche sämmtlicher soweit erwähnten Producte ergab für 100 Theile Nachstehendes (a = belaubtes Holz, b = Frucht des *gamay*; c = Kerne rother Trauben, d = gesunde und e = abgestorbene Blätter andrer Reben):

	a.	b.	c.	d.	e.
Schwefels. Kali . .	4,4	5,0	3,5	7,0	2,3
Chlorkalium . . .	2,2	2,7	1,5	0,8	1,4
Kohlens. Alkalien .	16,4	44,4	13,5	7,2	5,1
„ Kalk . .	49,8	10,5	17,5	51,0	62,6
„ Magnesia .	3,8	12,5	14,0	3,4	8,7
Phosphors. Kalk .	16,7	23,5	50,0	15,3	13,3
„ Eisenoxyd	1,8	—	—	5,1	
Kieselerde	5,8	1,4	—	10,2	6,6

In einem Anhang giebt Berthier die Analyse von den Aschen der verschiedenen Fruchttheile zweier andern Sorten aus der Umgegend von Paris, nämlich des *chasselas blanc* (Gutedel?) und einer Art *pineau* (blau). Die Trauben wurden abgebeert, die Kämme gewogen, die Beeren gequetscht, in einem Tuch ausgedrückt, der Rückstand (die Trester) ebenfalls gewogen, der Saft filtrirt, und jedes für sich getrocknet und eingeäschert. Man erhielt so von je 1000 Gewichtstheilen :

Pflanzenaschen. Weinstock.

	Chasselas blanc :				Pineau :			
Kämme	42 G.-Th.	mit	0,6	Asche	36 G.-Th.	mit	0,6	Asche
Trestern	220 „	„	1,1	„	240 „	„	1,1	„
Saft	738 „	„	1,9	„	724 „	„	3,0	„
	Zusammen		3,6	Asche	Zusammen		4,7	Asche

Die speciellere Analyse dieser Aschen gab, für 100000 Theile Pflanzensubstanz berechnet :

	Chasselas blanc :				Pineau :			
	Kämme	Trestern	Saft	Traube i. Ganzen	Kämme	Trestern	Saft	Traube i. Ganzen
Alkalische Salze	20	60	100	180	20	60	154	234
Kohlens. Kalk	26	12	35	73	26	20	72	118
„ Magnesia	—	8	12	20				
Phosphors. Kalk	14	30	47	91	14	30	72	116
	60	110	194	364	60	110	298	468

Es ist, alles zusammengenommen, schliefst Berthier, nicht der Wein, noch die Trauben, sondern Holz und Blätter, die den grofsen Bedarf des Weinstocks an Alkali verursachen. — Man vergleiche damit Boussingault im Jahresbericht für 1850, S. 664.

Raps.

W. Baer (1) hat eine weitere Fortsetzung seiner Beiträge zur Agriculturchemie (vgl. Jahresber. für 1849, 681 und für 1850, 665) in der Analyse der Asche von Sommer-Raps (Stroh und Körner) von zwei verschiedenen Standorten geliefert. Der Gang der Untersuchung ist der früher befolgte; auch können wir in Bezug auf die Angabe des Aschengehaltes und der übrigen Umstände unsere früheren Bemerkungen wiederholen (2). Die Resultate sind in der Tabelle C, Nr. 36 bis 41 incl., aufgeführt und ist dazu zu bemerken, dafs die Analyse Nr. 38 nicht von Baer selbst herrührt. — Nach seiner Erfahrung hat die ziemlich schwierig zu beseitigende Verunreinigung der Körner einen bedeutenden Einflufs auf den Kieselerdegehalt. Die Verunreinigungen sind theils eingemengte Sandkörner

(1) Arch. Pharm. [2] LXVI, 285; Pharm. Centr. 1851, 826. — (2) In Arch. Pharm. [2] LXX, 143 giebt Baer die nachträgliche Erklärung, dafs die an obigen Stellen dieses Jahresberichts erwähnten Aschengehalte sich auf lufttrockene Substanz beziehen.

von gleicher Gestalt mit dem Samen, die man daher leicht übersieht, theils an den Schalen festhaftender Staub. Nur ausgelesene Körner (Nr. 36) geben daher am meisten, geschlämmte (Nr. 37 und 38) weniger, und nach dem Schlämmen mit Leinwand abgeriebene (Nr. 39) noch weniger Kieselsäure. — Ob die von ihm aufgefundene Thonerde den Pflanzen selbst angehöre, oder einen zufälligen Ursprung habe, glaubt Baer dahin gestellt lassen zu müssen. — Die Bestimmung des Schwefelgehaltes gab für die erste Sorte 0,814 pC. in den Körnern und 0,265 im Stroh, für die zweite Sorte 1,130 in den Körnern und 0,60 im Stroh.

Pflanzenaschen. Raps.

C. T. Merz (1) untersuchte die Asche von Tabak aus der Gegend zwischen Nürnberg und Erlangen. Die entrippten, getrockneten Blätter wurden in einer Muffel bei schwacher Rothglühhitze verbrannt, und die weifse nichtbackende Asche nach der Methode von Will und Fresenius mit Rücksicht auf die jüngsten Verbesserungen derselben durch Will analysirt (Tabelle C, Nr. 1).

Tabak.

Wildenstein (2) untersuchte die Asche des Samens und Krautes (d. h. Stengel, Blätter, nebst gereinigten Wurzeln) des schwarzen Mohns (*Papaver somniferum*) nach der Methode von Will und Fresenius mit einer etwas abgeänderten Bestimmung der Phosphorsäure. Die Pflanze war auf dem Gut Gaisberg bei Wiesbaden, und zwar auf einem aus der Verwitterung des Taunusschiefers hervorgegangenen Boden, gewachsen. (Tabelle C, Nr. 5 und 6). Eine besondere Bestimmung mittelst Salpetersäure und chlors. Kali ergab für den lufttrockenen Samen 0,0828 pC., für das lufttrockene Kraut 0,0594 pC. Schwefel.

Mohn.

Zedeler (3) untersuchte die Asche von geschälten Cacaobohnen (Nr. 2), geschälten süfsen Mandeln (Nr. 3) und Carolina-Reis (Nr. 4 der Tabelle C). Die letztere war geschmolzen und hatte die Glasur der Porcellanschale an-

Cacaobohnen, Mandeln, Reis.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 108; Pharm. Centr. 1852, 112. — (2) J. pr. Chem. LIV, 100; Pharm. Centr. 1852, 123. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 348; Pharm. Centr. 1851, 716.

Pflanzen-Aschen.

gegriffen, worin sie, wie die beiden anderen Aschen, in der Muffel gewonnen war; die Kieselsäurebestimmung ist daher zu hoch.

Birke und Buche.

Witting (1) hat unter Leitung von Genth die Zusammensetzung der Asche von Birken und Buchen (Tabelle C, Nr. 31 bis 35 incl.) mit der Zusammensetzung der Bodenarten verglichen, worauf sie gewachsen. Der Boden Nr. 76, Tabelle C, von Akureyri in Amerika, palagonitisch-vulkanischen Ursprungs, entspricht so der Birkenasche Nr. 31; der Boden Nr. 74, bei Morschen im Kurhessischen, dem Muschelkalk angehörig, der Birkenasche Nr. 32 und der Buchenasche Nr. 35; der Boden Nr. 75 endlich, aus dem bunten Sandstein bei Marburg in Kurhessen, der Birkenasche Nr. 33 und der Buchenasche Nr. 34.

Puttfarcken (2) unternahm eine Arbeit, welche darauf abzielt, die Richtigkeit oder Unrichtigkeit der Ansicht darzuthun, wonach der Kalkgehalt der Chinarinden in umgekehrtem Verhältnifs zu dem Alkaloïdgehalt steht. Die Kalkbestimmung von 7 falschen Chinarinden, von 20 Cinchonin, 5 Chinin und 9 Chinin und Cinchonin zugleich führenden Rinden, verglichen mit dem Gehalt an Alkaloïden, so weit dieser bekannt ist, brachte diese Frage jedoch nicht zur definitiven Erledigung, obwohl die Resultate eher zu Gunsten jener Ansicht sprechen.

Verschiedne Wasser-pflanzen.

Schulz-Fleeth (3) untersuchte die Asche einer Anzahl von Wasserpflanzen aus einem Bach des Havelgebietes, und zwar theils solcher, welche sich unter der Oberfläche des Wassers entwickelt hatten (*Chara foetida*, *Hottonia palustris*, *Nymphaea lutea*), theils anderer, welche über die Oberfläche des Wassers hinausragten (*Nymphaea lutea*, *N. alba*, *Stratiotes aloïdes*, *Scirpus lacustris*, *Typha angustifolia*, *Arundo phragmites*). Die Pflanze wurde zuerst in einer Pla-

(1) Aus Keller's und Tiedemann's Nordamerikanischem Monatsbericht in Pharm. Centr. 1851, 404. — (2) Arch. Pharm. [2] LXVI, 159; Pharm. Centr. 1851, 452. — (3) Pogg. Ann. LXXXIV, 80; Pharm. Centr. 1851, 868.

Pflanzenaschen. Verschiedne Wasserpflanzen.

tinschale verkohlt, die Kohle mit Salzsäure ausgezogen und zuletzt bei ganz gelinder Temperatur völlig eingeäschert. Den Analysen (Tabelle C, Nr. 42 bis 51 incl.) liegt im Wesentlichen die Methode von Heintz zu Grunde. — Eine Kohlensäurebestimmung mit nur getrockneter *Chara foetida* ergab, dafs der ungewöhnliche Kalkgehalt schon in der lebenden Pflanze ganz oder fast ganz als kohlens. Kalk vorhanden ist. — Zugleich ist die Analyse des Wassers (Tabelle C, Nr. 72) worin obige Pflanze überhaupt, sowie des Bodens (Tabelle C, Nr. 73), worin Nr. 43, 44 und 45 gewachsen waren, mitgetheilt.

Lycopodien.

Untersuchungen von Ritthausen (1) über die Asche einiger Lycopodiumarten müssen einer späteren Besprechung vorbehalten bleiben, da einige Berichtigungen vorgefallener Versehen von Seiten des Verfassers in Aussicht stehen (2). Ueber die in diesen Lycopodien enthaltene organische Säure vgl. S. 394 dieses Jahresberichts.

Fucus.

Ueber den Brom- und Jodgehalt der Asche des *Fucus vesiculosus* vgl. S. 320, über die Zusammensetzung von Varec S. 690.

Nahrungsmittel. Trinkwasser.

Ueber einen Apparat zur Darstellung von süfsem Wasser aus Seewasser durch Destillation giebt Normandy Nachricht (3). — Ueber den Einflufs bleierner Leitungen und Behälter auf Wasser vgl. S. 660 ff. dieses Jahresberichts.

Bier.

Dumoulin (4) überreichte der Pariser Academie der Wissenschaften eine Probe Bier, welches mit Pikrinsäure (0,25 Grm. auf das Hektoliter) anstatt Hopfen gebraut war, mit dem Bemerken, dafs die Gährung regelmäfsig verlaufen sei und das neue Product als Antiscorbuticum wohl für die Marine geeignet sein dürfte.

(1) J. pr. Chem. LIII, 413; Pharm. Centr. 1851, 887. — (2) Privatmittheilung. — (3) Compt. rend. XXXIII, 612; Instit. 1851, 386. — (4) Compt. rend. XXXII, 879; Instit. 1851, 194.

Milch. Knobloch (1) findet durch Versuche, dafs das spec. Gew. der Milch allein zur Beurtheilung ihrer Güte keinen Anhaltspunkt giebt.

Käse. C. Johnson (2) untersuchte Handkäse aus der Gegend von Giefsen und Schweizerkäse. — Der Handkäse reagirte alkalisch, verlor bei 100° 46,35 pC. Wasser, gab getrocknet mit Natronkalk verbrannt 12,86 pC. Stickstoff und in der Muffel eingeäschert 13,15 pC. Asche von der Zusammensetzung Nr. 61 der Tabelle C. Auffallend ist die gänzliche Abwesenheit der Magnesia und der hohe Natrongehalt, der nach Abrechnung des Chlornatriums über ¼ der Asche ausmacht. Die Redaction der Annalen der Chemie und Pharmacie (in einer Anmerkung zu obiger Abhandlung) schreibt diesen hohen Natrongehalt, der in der Milch nicht präexistirt, der Einwirkung der sauren phosphors. Salze auf das Kochsalz während der Reife des Käses zu, indem jene Salze in Folge vorhergegangener Ammoniakbildung mit dem Kochsalz zu Salmiak und phosphors. Natron-Ammoniak werden, — wenn nicht anders die Zersetzung durch die Einäscherung bedingt sei. — Der Schweizerkäse verlor bei 100° 44,70 pC. Wasser, gab getrocknet 8,0 pC. Stickstoff und 11,36 pC. Asche, von der Zusammensetzung Nr. 62, Tabelle C.

Buttern. Davon ausgehend, dafs das Caseïn als Ferment auf die Butter wirke und diese ranzig, sowie dafs bei dem gewöhnlichen Verfahren die freie Säure des Caseïn unlöslich mache und trotz des Auswaschens in der Butter zurückhalte, schlägt Chalambel (3) vor, beim Buttern etwas Kalkmilch zuzusetzen, aber diese, bevor die Butter zu einem Klumpen zusammengegangen, durch Decanthiren abzuscheiden und die Butter mit reinem Wasser auszuwaschen.

(1) Aus Kunst- und Gewerbe-Blatt f. Baiern in Pharm. Centr. 1851, 535. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 119; Pharm. Centr. 1851, 585. — (3) Compt. rend. XXXIII, 424; Instit. 1851, 380; Dingl. pol. J. CXXII, 320.

Kleber. Kekulé (1) fand in Kleber aus einer Stärkmehlfabrik 1 bis $1\frac{1}{4}$ pC. Asche, welche 7,87 pC. Kali, 2,14 Natron, 17,31 Kalk, 12,08 Magnesia, 7,13 Eisenoxyd, 52,08 Phosphorsäure, 0,69 Schwefelsäure und 0,09 Chlor enthielt. — Kleie. Ferner (2) in der Weizenkleie : 67,3 pC. Kleber, Zucker und Stärkmehl, 4,1 Fett, 9,2 Holzfaser, 5,6 Aschebestandtheile und 13,8 Wasser.

Brod. Wetzel und van Hees (3) suchten zu polizeilichen Zwecken den normalen Gehalt des Brodes an Kleie zu bestimmen. Sie zogen zu dem Ende das zu untersuchende Brod wiederholt bei 100° mit Wasser aus, bis dieses nichts mehr aufnahm, schieden die Infusionen jedesmal durch ein Haarsieb ab, prefsten den Rückstand aus und wogen ihn trocken. Das erhaltene Gewicht soll dann mit dem im Voraus ermittelten durchschnittlichen Betrag des, auf gleichem Weg erhaltenen, Rückstandes aus geschrotener Frucht und gewöhnlicher Kleie verglichen werden. Sie bemerken hierzu, dafs sich aus dem Ansehen jenes Rückstandes sehr gut unterscheiden lasse, ob Korn- oder Weizenkleie betrügerisch zugesetzt sei (wie man zu rechnen habe, wenn beide nebeneinander vorkommen, ist nicht angegeben), und machen darauf aufmerksam, dafs mit vermehrtem Kleienzusatz das Brod auch mehr Wasser enthalte. — Oppel (4) fand in verschiedenen Sorten Brod Folgendes. Er bestimmte zunächst den Stickstoff nach der von Péligot modificirten Methode von Will und Fresenius, und berechnete daraus den Kleber, indem er diesen zu 15,7 pC. Stickstoff annimmt; Asche und Wasser wurden wie gewöhnlich ermittelt, und das an 100 Theilen Fehlende als Stärkemehl, Dextrin und Cellulose in Rechnung gebracht. So erhielt Oppel in 100 Theilen trockenem :

(1) Liebig's chem. Briefe, 3. Aufl., 1. Abdr., 592. — (2) Daselbst 595. — (3) Arch. Pharm. [2] LXVII, 284; Pharm. Centr. 1851, 838. — (4) Aus Riecke's Wochenblatt 1851, Nr. 20 in Dingl. pol. J. CXX, 398.

Brod.

	weifsem Weizenbrod	Weckbrod	reinem Roggenbrod
Kleber . . .	11,00	10,20	10,40
Asche . . .	1,87	1,88	3,47
Stärkmehl, Dextrin und Cellulose	87,13	87,92	86,13
Wassergehalt d. frisch. Brodes	47,90	44,18	48,57

Da sonach der Klebergehalt des Brodes kleiner sei, als der der entsprechenden Fruchtgattung, so liege darin ein Beweis von dem Verlust an Nahrungsstoff durch die Kleie.

Thee. R. Warington's (1) neuerdings mitgetheilte Beobachtungen über die Theesorten des Handels berühren zunächst einige seinen früheren Angaben (2) entgegenstehende Aeufserungen. Er hatte damals den bei der Bereitung des grünen Thees dienenden blauen Farbstoff für Berlinerblau erkannt, während Bruce (in seinem *Report on the manufacturing of teas*, 1839) und Fortune (in seinen *Three years Wanderings in the northern Provinces of China*) den Indig als solchen bezeichnen. Aus dem Zeugnifs von Reeves, einem Kenner in diesem Fach, schliefst Warington, dafs Indig für Berlinerblau nur durch sprachliches Mifsverständnifs der chinesischen Kunstwörter in jene Schriften gekommen sei, und er findet in den von Fortune selbst zur Londoner Industrieausstellung eingesandten Theeproben Berlinerblau mit Curcuma, Gyps und weifsem Thon versetzt. — Weiter bespricht Warington die jetzt fast allgemein herrschende Ansicht, dafs grüner und schwarzer Thee nur verschiedene Fabrikate der Blätter eines und desselben Gewächses seien. Die Beobachtung an Arzneikräutern, besonders narcotischen, welche ganz frisch getrocknet eine grüne, aber nach längerem Liegen getrocknet, in Folge einer begonnenen Zersetzung, eine braunschwarze Färbung annehmen, sowie an Infusen solcher Kräuter und

(1) Chem. Soc. Qu. J. IV, 156; Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 228; Edinb. Phil. J. LI, 240; Pharm. Trans. X, 617; Dingl. pol. J. CXXII, 369. — (2) Memoires and Proceedings of the Chem. Soc. II, 73.

Thee.

des Thees, welche an der Luft dunkel werden und einen unlöslichen schwarzbraunen Bodensatz (Apothem) absetzen — führt ihn auf die Vermuthung, dafs der grüne Thee das unmittelbar getrocknete Blatt, der schwarze dagegen das nach einer vorhergegangenen gelinden Fermentation getrocknete Blatt der Theestaude sei. Es gelang ihm auf diesem Weg, käuflichen grünen Thee in schwarzen zu verwandeln. Auch bestätigt eine Stelle in S. Ball's *Account of the Cultivation and Manufacture of Tea in China* seine Vermuthung in ihrem ganzen Umfang. — Schliefslich werden mehrere Verfälschungen erwähnt. Eine als schwarzer Thee eingeführte Sorte *(scented caper)* ist — nach dem Kupfergehalt zu schliefsen — mittelst eines Kupferpräparats in grünen verwandelt. Andere, sowohl grüne als schwarze Sorten, die sich durch auffallend schweres und dichtes Korn sowie dadurch auszeichnen, dafs sie sich in Wasser eingeweicht nicht zu Blättern entfalten, hinterliefsen: eine grüne Sorte 45,5 pC., eine andere 34,0, eine schwarze ebenfalls 45,5 Asche, anstatt 5 bis 6 pC., wie unverfälschte Theesorten thun. Es zeigte sich, dafs diese Theesorten nichts anderes sind als Gemenge aus Staub, Sand u. a. und gepulvertem Thee, mit Gummi zu einer Masse angemacht und gekörnt. Soll dieses Fabrikat grünen Thee vorstellen, so wird es mit Berlinerblau und Curcuma, soll es schwarzen Thee vorstellen, mit Graphit überzogen.

Nach J. Lehmann (1) geben 100 Theile Souchong-Thee mit siedendem Wasser ausgezogen 15,54 trockenes Extract mit 3,06 Asche; ebenso 100 Theile gerösteter Javakaffee 21,52 Extract mit 3,41 Asche. Die Zusammensetzung der Aschen ist in Nr. 57 und 58 der Tabelle C angegeben.

Horsford (2) hat durch seine Schüler die Asche von 4 Theesorten des Handels (Tabelle C, Nr. 52 bis 56 incl.) untersuchen lassen und ohne nähere Angaben mitgetheilt.

(1) Liebig's chem. Briefe, 3. Aufl., 1. Abdr., 611. — (2) Sill. Am. J. [2] XI, 249.

Zucker. Ueber die Anwendung des zweifach-schwefligs. Kalks in der Zuckerfabrikation nach Melsens (1) sind, veranlafst durch das französische Ministerium, Versuche im Grofsen vor einer Commission auf Guadeloupe angestellt worden (2). Sie ergaben im Wesentlichen, dafs der zweifach-schwefligs. Kalk das gewöhnliche Läutern mit Aetzkalk nicht entbehrlich mache; der verkochte Saft gab zwar auf den Formen ein kräftiges Korn, von dem der Syrup gut abtropfte, aber der Zucker war der Farbe nach von ganz geringer Qualität und der Syrup lieferte bei der Nachbehandlung eine nur unmerkliche Körnung. Man erhielt daher im Ganzen weniger gereinigten Zucker, als bei dem gewöhnlichen Verfahren.

Melasse. Krocker (3) untersuchte eine Runkelrübenmelasse von Brieg in Bezug auf deren Futterwerth. Sie löste sich bis auf sehr geringe Mengen Kieselerde, Staub u. dgl. klar in Wasser auf, reagirte deutlich alkalisch und enthielt nach der Kupferprobe nur Rohrzucker. Es wurde gefunden Zucker (nach Fehling's Methode) 33,8 bis 35,2 pC., Stickstoff 1,656, Ammoniak 0,144, Aschenbestandtheile (nach Abzug der Kohlensäure und von der Zusammensetzung Nr. 59 und 60 der Tab. C) 8,63 und Wasser 14,00 pC. — Vergleichende Versuche an Hämmeln angestellt, welche täglich 2 Pfund Heu (mit 1,25 pC. Stickstoff, 6,00 Asche und 13,90 Wasser) erhielten, ergaben, dafs die Thiere sich in ihrem Körpergewicht und normalem Gesundheitszustande erhielten, wenn man statt dessen 1 Pfd. Heu und 9½ Loth Melasse, ebenso wenn man ½ Pfd. Heu mit 14 Loth Melasse verabreichte. Danach ist der Nahrungswerth der Melasse im Vergleich mit dem Heu bei Weitem gröfser, als man nach dem Stickstoffgehalt erwarten sollte; wie Krocker meint, wegen der leichteren Assimilirbarkeit.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 700. — (2) Aus Moniteur industriel 1850, Nr. 1518 in Dingl. pol. J. CXIX, 449. — (3) J. pr. Chem. LII, 259; Dingl. pol. J. CXX, 146.

Melasse.

Péligot glaubt nach den in diesem Jahresbericht S. 549 besprochenen Beobachtungen über die Verbindungen des Zuckers mit Kalk, dafs der krystallisirbare Zucker der Melasse vermittelst dieser Base im Grofsen, unter Mithülfe von Schwefel- oder Kohlensäure, wieder gewonnen werden könne. Es gelang ihm im Kleinen auf diese Art 25 pC. krystallisirbaren Zucker abzuscheiden.

Rousseau (1) reclamirt die Priorität dieser Beobachtung und ihrer Anwendung.

Barreswil (2) beobachtete einen Gehalt der Runkelrübenmelasse an kohlens. Kalk.

Rohzucker.

Um unseren Kenntnissen von dem Handelswerth der Rohzucker eine festere Basis zu geben, benutzte Péligot (3) eine ihm gebotene Gelegenheit, eine bedeutende Anzahl authentischer Proben dieses Handelsproducts (40 Sorten französischer Rüben- und 72 Sorten Colonialzucker) zu untersuchen. Den Feuchtigkeitsgehalt ergab die Trocknung bei 110°, den Gehalt an Aschenbestandtheilen die Einäscherung in der Muffel bei möglichst niedriger, nur gegen Ende erhöhter Temperatur. Aus der von den etwa ungelöst bleibenden Theilen (Sand, erdigen Stoffen, Pflanzenfaser) abfiltrirten Lösung wurden die eiweifs-, gummiartigen und färbenden Stoffe zusammen mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag gesammelt, gewaschen, gewogen und das darin enthaltene Bleioxyd bestimmt. Was die Bestimmung des Zuckergehalts anbelangt, so glaubt Péligot, dafs dieser mittelst Clerget's Saccharimeter nicht genauer gefunden werden könne, als aus der Differenz. (Vgl. diesen Jahresber. S. 646 f.) Mit Rücksicht darauf, dafs die Qualität des Rohzuckers so ziemlich im Verhältnifs zu seinem Wassergehalt steht, ist dieser Factor bei jeder einzelnen Probe be-

(1) Compt. rend. XXXII, 421. — (2) In der S. 550 angef. Abhandl. — (3) Compt. rend. XXXII, 421; Instit. 1851, 98; Rev. scientif. industr. 1851, Secrets des arts, 167; J. pr. Chem. LIII, 106; Dingl. pol. J. CXX, 310; Pharm. Centr. 1851, 312. Payen's Bericht darüber Compt. rend. XXXII, 456; Instit. 1851, 105.

Rohzucker.

sonders bestimmt worden (und zwar zu 0,8 bis 6,4, im Mittel 3,87 pC. für Colonial-, und zu 0,9 bis 5,5, im Mittel 2,6 pC. für Rübenrohzucker); ebenso die Aschenbestandtheile, welche durch ihre Eigenschaft, die Krystallisation des Zuckers zu hindern, grofsen Einflufs auf die Ausbeute der Raffineure ausüben. Die übrigen Stoffe (der Zucker ausgenommen) sind in den nachstehenden Analysen, welche Péligot mittheilt, nur bei einigen Proben bestimmt und das Mittel davon für die einzelnen Fälle in Rechnung genommen. Es ergaben sieh für 100 Theile :

	Rübenzucker								Colonialzucker			
Wasser .	5,3	3,3	4,0	1,7	2,4	4,5	4,5	4,7	4,4	3,0	6,4	5,5
Asche . .	1,8	1,4	1,8	0,8	1,0	1,7	2,0	0,8	0,6	0,9	1,0	1,3
Mit Bleiessig fällbare Bestandth.	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,5	1,5	1,5	1,5
Unlösl. Theile	—	—	—	—	—	—	—	—	1,0	1,0	1,0	1,0
Zucker . .	91,9	94,3	93,2	96,5	95,6	92,8	92,5	93,5	92,5	94,6	90,1	90,7

Man vergleiche ferner das für den Läuterungsprocefs der Zuckersiedereien interessante Verhalten von kohlens. Kalk nach Barreswil und nach Dubrunfaut, sowie des phosphors. Kalks nach Bobierre, Seite 550 dieses Jahresberichts.

Conserviren von Nahrungsmitteln.

Ueber ein neues Verfahren von Masson (1) zum Conserviren von Gemüsen und derartigen Vegetabilien giebt Morin als Berichterstatter einer Commission der französischen Academie der Wissenschaften (2) nähere Nachricht. Danach werden die vorher gereinigten und belesenen Vegetabilien in einem Trockenofen mit Horden bei 40 bis 48° getrocknet. Nach einem Versuch verloren so 725 Kilogrm. belesenes Weifskraut in 28 Stunden 656 Kilogrm., 639 Kilogrm. belesener Spinat in 22 Stunden 568 Kilogrm. Wasser, bei einem Verbrauch von 300 resp. 250 Kilogrm. Steinkohlen. Das getrocknete Gemüse wird dann, zum Zweck eines leichteren Transportes, in einer kräftigen

(1) Compt. rend. XXXII, 872; Instit. 1851, 89; J. Pharm. [3] XIX, 435; Dingl. pol. J. CXX, 225. — (2) Compt. rend. XXXII, 735; Instit. 1851, 162; Chem. Gaz. 1851, 280; Dingl. pol. J. CXXI, 65.

hydraulischen Presse so zusammengedrückt, dafs der Cubikmeter 550 bis 600 Kilogrm. wiegt. Man giebt ihnen dann die Form von Täfelchen, die man in Staniol wickelt und in Blechkisten verpackt. — Das trockene Gemüse in Wasser getaucht, soll in 5 bis 10 Minuten sein 5 faches Gewicht davon absorbiren.

Conserviren von Nahrungsmitteln.

E. Robin hat verschiedene Substanzen in Bezug auf ihre Wirksamkeit, die Fäulnifs organischer Substanzen zu verhindern, untersucht. Der Einflufs des atmosphärischen Sauerstoffs, als nächste Veranlassung der Fäulnifs, wird nach seiner Beobachtung gänzlich gehemmt, wenn man in der Atmosphäre, worin Fleisch oder Vegetabilien sich befinden, bei gewöhnlicher Temperatur einen Tropfen Steinkohlentheeröl (1) verdunsten läfst. Denselben Erfolg habe in gleicher Weise angewendetes Nicotin (2), welches zudem ein kräftiges Hemmungsmittel der Milchsäuregährung sei (3). — Sonst erwiesen sich noch Pikrinsäure und einige organische Basen (4) als fäulnifsverhindernd. Reines Chinin und salpeters. Strychnin wirkten kräftig, Chininsalz und reines Strychnin schwach; ebenso essigs. und schwefels. Morphin, dagegen Infusa von Opium wieder sehr kräftig.

Oelkuchen.

Soubeiran und Girardin (5) haben die Oelkuchen verschiedener Samen mit Rücksicht auf den Werth als Futter und Dünger untersucht. Sie trockneten die Substanz bei 100°, um den Feuchtigkeitsgehalt, und zogen sie mit Aether aus, um den Oelgehalt zu bestimmen. Der Stickstoffgehalt ist nach der Methode von Varrentrapp und Will, der Aschengehalt durch Einäscherung in der Muffel, und der Gehalt der Asche an Phosphorsäure nach der Methode von Raewsky (6) bestimmt, aber als phosphors. Kalk von der Zusammensetzung dieses Salzes in den Knochen in Rechnung gebracht.

(1) Compt. rend. XXXII, 650; Instit. 1851, 138; Phil. Mag. [4] II, 331. — (2) Compt. rend. XXXII, 177; Instit. 1851, 52. — (3) Compt. rend. XXXII, 773. — (4) Ebendas. — (5) J. pharm. [3] XIX, 87; J. pr. Chem. LII, 321; Dingl. pol. J. CXX, 375. — (6) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 945.

Oelkuchen. Es ergaben sich für 100 Theile die Resultate Nr. 1 bis 8. — Den Oelkuchen von *Ricinus communis*, Var. *major*, unter dem Namen *Jatropha manure* in den brittischen Handel gebracht (Nr. 9), untersuchten Th. J. und W. Herapath (1).

	Oelkuchen				Asche
	Feuchtigk.	Oel	Stickstoff	Asche	Phosphors. Kalk
1. Leindotter	14,5	12,2	5,57	8,2	50
2. Bucheckern	14,0	4,0	4,50	6,2	33
3. Hanfsamen	13,8	6,3	6,20	10,5	68
4. Erdnufs	13,2	12,0	6,07	5,0	24
5. Leinsamen	12,0	12,0	6,00	7,0	68
6. Mohn	11,0	14,2	7,00	12,5	70
7. Sesam	11,0	13,0	5,57	9,5	33
8. Raps	11,0	14,1	5,55	6,5	66
9. Ricinus communis	10,24	—	4,20	7,88	—

Künstliche Parfüme. A. W. Hofmann (2) lieferte einige interessante Nachweise über die Anwendung der neueren organischen Chemie in der Parfümerie. Das französische sowohl, als das englische Departement der Londoner Industrieausstellung enthielt als Producte dieses neuen Industriezweiges eine reiche Auswahl von künstlich erzeugten ätherischen Oelen und von damit parfümirten Confituren. Es gelang Hofmann, drei dieser Oele auf die zu Grunde liegende chemische Verbindung zurückzuführen; er wies nach, dafs das s. g. *Pear oil* (Birnöl) essigs. Amyloxyd, dafs das *Apple oil* (Aepfelöl) valerians. Amyloxyd, sowie dafs das *Ananas oil* (Ananasöl) butters. Aethyloxyd ist, und bemerkt, dafs der Geruch nur dann die rechte Aehnlichkeit mit den entprechenden Früchten habe, wenn das Oel mit 5 bis 6 Vol. Weingeist verdünnt werde. Die neuerdings so viel gebrauchte, aus Frankreich in den Handel kommende *Essence de Mirbane* erwies sich als Nitrobenzol; von dem s. g.

(1) Journ. of the Royal Agric. Soc. of England XII, 256. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 87; J. pr. Chem. LV, 189; Dingl. pol. J. CXXIII, 150; Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 325; Pharm. J. Trans. XI, 420.

Cognac oil und *Grape oil* (Cognac- und Traubenöl), die dazu gebraucht werden, geringen Branntweinen einen edleren Geruch zu geben, liefs sich wegen der geringen zu Gebot stehenden Menge nur ermitteln, dafs sie Amylverbindungen sind.

Künstliche Parfümerien.

Beleuchtungsstoffe, Brennstoffe und dahin Gehöriges. Gasbeleuchtung.

Fyfe (1) theilt nachstehende Beobachtungen über den Werth mehrerer britischer Steinkohlen zu Beleuchtungszwecken mit, worin bedeutet : a = Cubikfufs (englisch) Gas, welche per Tonne Kohle erhalten werden, b = Volumprocente des Gases, die durch Chlor verdichtbar sind, c = Licht, welches ein C. F. des Gases entwickelt, ausgedrückt in Wallrathkerzen 6 aufs Pfund, deren jede stündlich 140 Grains englisch verzehrt, d = Grains Wallrath, welche in solchen Kerzen verbrannt werden müssen, um das Licht von 1 C. F. Gas zu erzeugen. Die Columnen c und d sind Mittelwerthe aus mehreren Beobachtungen an verschiedenen Brennern mit Bunsen's Photometer.

Kohle :	a.	b.	c.	d.
Pelton . .	9746	6,5	3,40	468
Wigan . .	10500	7,6	3,82	53,5
Ramsay . .	9746	12,5	5,05	707
Midlothian .	10000	13,0	—	—
Wemyfs . .	10000	19,5	—	—
Kircknefs . .	9620	20,7	—	—
Boghead . .	14800	27,0	—	—
Lesmahago .	10176	17,5	—	—

Dankenswerthe Beiträge zur Kenntnifs der Leuchtgasbereitung hat Frankland (2) geliefert. Im Jahre 1834 ist eine neue Methode, Leuchtgas aus Schieferöl zu bereiten, in Frankreich aufgekommen, nach ihrem Erfinder die Selligue'sche (3) genannt, die von der Soc. d'Encouragement

(1) Aus Journ. of Gaslighting 1851, Nr. 28 in Dingl. pol. J. CXXII, 45; Rev. scientif. industr. XL (1851, secrets des arts), 142. 181. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 1; im Ausz. Chem. Soc. Qu. J. V, 39. Einen kürzeren Bericht seiner Arbeit über die White'sche Methode giebt Frankland in J. of Gaslighting 1851, Nr. 30; Dingl. pol. J. CXXII, 121. — (3) Vgl. Dumas traité de chimie appliqueé aux arts VII, 395 (Beschreibung und Abbildung).

Gasbeleuchtung.

1838 mit einem Preis anerkannt wurde. Das Princip dieser Methode — das Gasmaterial in einem Strom der Zersetzungsproducte des Wasserdampfs mit glühenden Kohlen zu zersetzen — auf Harz und Steinkohle angewendet, bildet das White'sche in England patentirte Verfahren, womit sich Frankland vorzugsweise beschäftigte. Er bestimmte die Ausbeute, die Zusammensetzung und die Leuchtkraft der Gase, bei Harz nur für das White'sche, bei Steinkohle für dieses und für das gewöhnliche Verfahren, um das Wesen und den Werth des ersteren näher festzustellen. Die Analyse der Gase ist nach der früher von ihm angegebenen Methode (1) ausgeführt, wobei diejenigen dampf- und gasförmigen Kohlenwasserstoffe, welchen das Gas seine Leuchtkraft verdankt, summarisch durch Absorption mit rauchender Schwefelsäure bestimmt sind (sie sind in der Tabelle D als »leuchtende Kohlenwasserstoffe« bezeichnet). — Die Bestimmung der Leuchtkraft hat Frankland einerseits auf photometrischem Wege ausgeführt (und zwar theils mit der gewöhnlichen, theils mit der von Bunsen angegebenen Schattenprobe, theils mit dem von Church und Mann verbesserten Apparat), andererseits auf theoretischem Wege aus der Zusammensetzung des Gases versucht. Er schlägt nämlich als Maſs der Leuchtkraft das in den leuchtenden Kohlenwasserstoffen enthaltene Volum Kohlenstoffdampf vor, und bestimmt dieses durch Verpuffen der Gasprobe — einmal im unveränderten Zustand, einmal nach der Behandlung mit Schwefelsäure — in überschüssigem Sauerstoff. Die Differenz der jedesmal gebildeten Kohlensäurevolume setzt Frankland dem den leuchtenden Kohlenwasserstoffen entsprechenden Volum Kohlensäure und dieses dem darin enthaltenen Volum Kohlenstoffdampf gleich.

Die Versuche sind in einem auf dem Gaswerke von Clarke *and Comp.*, Ancoats, Manchester, befindlichen, aus

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXI, 171, mit einer Abänderung des Apparats, welche Frankland später zu beschreiben verspricht.

Tabelle D. Zu Seite 724 gehörig.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
	Harzgas		Gas aus Cannelkohle von							
			Wigan (Ince Hall)		Boghead		Lesmahago		Methyl	
	ungereinigt	gereinigt	ohne	mit	ohne	mit	ohne	mit	ohne	mit
	Mittel aus je 4 Versuchen		Wassergasen							
Leuchtende Kohlenwasserstoffe (a)	7,62	8,13	10,81	10,55	24,50	14,12	16,31	10,89	14,48	11,06
Leichtes Kohlenwasserstoffgas (Grubengas)	27,64	29,71	41,99	27,20	58,38	22,25	42,01	18,94	38,75	22,89
Wasserstoff	40,72	43,38	35,94	47,39	10,54	45,51	26,84	55,09	33,32	45,58
Kohlenoxyd	17,67	18,78	10,07	14,86	6,58	14,34	14,18	15,02	13,40	20,44
Kohlensäure	6,35	—	1,19	—	—	3,78	0,66	0,06	0,05	0,03
Sauerstoff und Stickstoff	—	—	Spur	Spur	—	—	—	—	Spur	Spur
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,00	100,0	100,0	100,0	100,0
Aeq. von a) in ölbildendem Gas	—	11,38	15,13	13,72	31,11	19,84	28,3	19,05	18,53	14,05
Volume Kohlensäure aus 1 Volum a)	—	2,8	2,8	2,6	2,54	2,81	3,47	3,5	2,56	2,54
Licht von 1 Kerze†) = C. F. Gas per Stunde	0,75	—	0,5	0,575	0,325	0,425	0,35	0,5	—	—
112 Pfd. obiger Kohlen gaben: Cubikfuſs Gas	—	—	545	806	662	1908	531	1459	478	1320
In Stunden u. Minuten Destillationszeit	—	—	3h 20′	3h 20′	2h 55′	3h 0′	3h 20′	3h 18′	3h 0′	3h 0′
Coaks	—	—	74	68	36	37,5	54,25	49	51	51
Leuchtwerth der erhaltenen Gasmenge ††)	—	—	240,8	322,4	567	1068,4 *)	381	696,7	265,8	554,4

*) in einem zweiten Versuch 1034.

†) Von Wallrath, die 10 Stunden brennt und per Stunde 120 Grains verzehrt.
††) In Wallrathkerzen bei einer Consumtion von 5 C. F. (bei Nr. 5 u. 6 von 3 C. F., bei Nr. 7 von 4 C. F.) per Stunde.

Tabelle D.

Gegenüber Seite 725.

	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.	21.
	Gas aus Cannelkohle von				Aus Steinkohle von Newcastle (Pelton)	Gewöhnliches Gas aus					
	Newcastle (Ramsays)		Wigan (Balcarres)			Hulton Cannelkohle	Newcastle Kohle		unbekannten Kohlen	Newcastle Kohle	Newcastle Cannelkohle
	ohne	mit	ohne	mit	ohne						
	Wassergasen										
Leuchtende Kohlenwasserstoffe (a)	9,68	9,04	—	—	3,87	5,50	3,05	3,56	3,67	3,58	13,06
Leichtes Kohlenwasserstoffgas (Grubengas)	41,38	26,84	—	—	32,87	40,12	41,50	35,28	40,66	35,25	51,20
Wasserstoff	33,30	44,26	—	—	50,05	45,74	47,60	51,24	41,15	51,81	25,82
Kohlenoxyd	15,64	19,39	—	—	12,89	8,23	7,32	7,40	8,02	8,95	7,85
Kohlensäure	—	0,47	—	—	0,32	0,41	0,53	0,28	0,29	—	0,18
Sauerstoff und Stickstoff	—	—	—	—	Spur	Spur	Spur	2,24	6,21	0,46	1,94
	100,0	100,0	—	—	100,00	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Aequiv. von a) in ölbildendem Gas	16,94	18,15	—	—	7,16	9,96	6,97	7,21	6,15	7,70	22,98
Volume Kohlensäure aus 1 Volum a)	3,50	2,91	—	—	3,7	—	—	—	—	—	—
Licht von 1 Kerze = C. F. Gas per Stunde	0,575	0,725	0,675	—	—	0,349	0,385	0,354	0,484	0,347	0,145
112 Pfd. obiger Kohlen gaben: Cubikfufs Gas	515	751	522	775	504						
In Stunden u. Minuten Destillationszeit	3h 25′	3h 25	3h 25	3h 15	—						
Coaks	74,5	74	68,25	67,75	70						
Leuchtwerth der erhaltenen Gasmenge *)	252,3	282,3	207,8	296,0	150,2						

*) bei einer Consumtion von 5 C. F. per Stunde.

Gas-beleuchtung.

zwei Retorten bestehenden Apparat ausgeführt. In der einen Retorte strömt ein dünner Wasserstrahl auf glühende Holzkohlen oder Coaks; die Zersetzungsproducte mit viel überschüssigem Wasserdampf gehen von da in die zweite Retorte, worin die Destillation des eigentlichen Gasmaterials — bei den vorliegenden Versuchen also bald von Harz, bald von Steinkohle — stattfindet. Das erzeugte Gas passirt aus der Vorlage durch den Condensator und die Kalkreiniger in den Gasbehälter. Der so durchgeführten Destillation gingen einige nothwendige Vorsichtsmafsregeln, insbesondere gegen die Einmischung des von früheren Destillationen im Apparat noch enthaltenen Gases, voraus.

Die Destillation des Harzes nach dem White'schen Procefs lieferte im Durchschnitt von 4 Versuchen per Tonne = 2240 Pfund englisch in demselben Landesmafs : 70,3 Gallonen Harzöl und 31860 C. F. Gas. Dabei gingen auf: 1488 Pfund Steinkohle, 97,4 Pfund Holzkohle, 212,5 Pfund Kalk und 658 Pfund Wasser. Man erhielt in der Stunde 930 bis 1000 C. F. Gas, dessen Zusammensetzung und Beschaffenheit in der Tabelle D (Nr. 1 und 2) ersichtlich ist. — Bei der Destillation der Steinkohle mit und ohne Zuziehung der Wassergase wandte man stets eine niedrige Temperatur an, und trug allen Umständen Rechnung, welche auf die Vergleichbarkeit der Resultate (Tabelle D, Nr. 3 bis 15 incl.) Einflufs üben. — Frankland zieht aus seiner Untersuchung nachstehende Folgerungen. Das nach dem White'schen Procefs gewonnene Gas aus Harz unterscheidet sich von dem ebenso gewonnenen aus Steinkohle durch die Abwesenheit von eigentlich schädlichen, schwefelhaltigen und beim Verbrennen schweflige Säure bildenden Bestandtheilen, sowie durch die Kohlensäure. Diese tritt bei dem White'schen Harzgas stets auf, schwankt zwischen 5 und 10 pC. und scheint um so weniger zu betragen, bei je höherer Temperatur das Gas destillirt wurde. Bei Steinkohlengas, sowohl bei gewöhnlichem, als bei dem White-schen, bleibt der Kohlensäuregehalt fast durchgehends auf

Gasbeleuchtung.

Bruchtheile von Procenten eingeschränkt, was jedoch — wie besonders darüber angestellte Beobachtungen erwiesen — keineswegs auf Rechnung der Kalkreiniger zu setzen ist. Bei dem White'schen Kohlengas ist die fast gänzliche Abwesenheit der Kohlensäure besonders und zwar darum beachtenswerth, weil diese in den Zersetzungsproducten des Wassers mit der Holzkohle jedenfalls enthalten war und mithin in der Steinkohlenretorte (wahrscheinlich indem sie sich mit den glühenden Coaks zersetzt) wieder verschwindet. Wenn bei der Zersetzung des Wassers in der Holzkohlenretorte keine Kohlensäure gebildet wird, so sollte man gleiche Volume Kohlenoxyd und Wasserstoff erhalten, und in diesem Verhältnifs müfste auch der, in der Gasausbeute durch den White'schen Procefs erhaltene Zuwachs an Gas zusammengesetzt sein, wenn er ausschliefslich von den in der Holzkohlenretorte gebildeten Wassergasen herrührte. Dieser Zuwachs enthält jedoch in den verschiedenen Fällen 2 bis 3, selbst 4 Volume Wasserstoff auf 1 Volum Kohlenoxyd. Auch entspricht die Menge der durch die Wasserzersetzung consumirten Holzkohle diesem Zuwachs nicht, und müfste beim Harzgas mehr als zweimal so grofs sein. Die gröfsere Menge des Wassers wird also erst in der Harzretorte, beziehungsweise in der Steinkohlenretorte zersetzt, und zwar, wie zu vermuthen stehe, indem es mit den Kohlenwasserstoffen des Theers in Kohlenoxyd und freien Wasserstoff zerfalle, woraus sich zugleich die grofse Menge des letzteren erkläre. Uebrigens ist bei dem nach White's Methode dargestellten Kohlengas der Gehalt an Wasserstoff viel gröfser, an Kohlenoxyd etwas und an Grubengas sehr beträchtlich geringer, als bei dem gewöhnlichen Kohlengas. — Der Vortheil des White'schen Verfahrens ist wesentlich auch in der mechanischen Wirkung der Wasserzersetzungsproducte zu suchen. Beim Durchströmen durch die Harzretorte z. B. führen sie die gebildeten leuchtenden Kohlenwasserstoffe rasch aus dem Bereich der Rothglühhitze, worin diese sonst theilweise unter reichlichem Absatz

Gasbeleuchtung.

von Kohle zersetzt werden, und bieten den derartigen Producten im Theer überhaupt eine reichlichere Gelegenheit, zu diffundiren und sich so den leuchtenden Bestandtheilen bleibend beizugesellen. — Beobachtungen mittelst eines besonderen Apparats (dessen Beschreibung Frankland nachzutragen verspricht) erweisen, dafs das Kohlengas durch seine Abkühlung auf 0° durch Verdichtung von Kohlenwasserstoffen überhaupt wenig, das nach White'scher Art gewonnene am wenigsten verliert (das Gas aus Methyl Cannelkohle und Ince Hall Cannelkohle 0,07 bis 0,37 pC., gewöhnliches Gas aus Boghead Cannelkohle 4,42 pC). — Die Vortheile des White'schen sogenannten *Hydrocarbonprocefs*, welcher in jeder Gasanstalt ohne besondere Umstände und Kosten eingeführt werden kann, bestehen im Wesentlichen: in einer bei Steinkohle je nach deren Beschaffenheit um 46 bis 290 pC. höheren Gasausbeute, aus einer um 14 bis 108 pC. vermehrten Leuchtkraft, einer verminderten Ausbeute an Theer, und verminderter Hitze und Kohlensäurebildung der Gasflammen, weil das Gas mehr Wasserstoff und weniger Kohlenstoff enthält.

Zum Vergleich mit den Resultaten dieser Untersuchung, obwohl nicht im näheren Zusammenhang damit, unterwarf Frankland noch eine Anzahl Proben von gewöhnlichem Gas von verschiedenen Compagnien in Manchester und London der Analyse (Nr. 16 bis 21 der Tabelle D) und Leuchtkraftbestimmung. Die Leuchtkraft ist bei Nr. 17 und 18 mit Bunsen's Photometer bestimmt, bei den übrigen aus der Analyse berechnet. Die Gase aus gewöhnlichen Steinkohlen, die Cannelkohlengase ausgenommen, besitzen nach den photometrischen Bestimmungen eine höhere Leuchtkraft, als die aus der Analyse berechnete; wie Frankland glaubt, weil die leuchtenden Kohlenwasserstoffe bei Gas aus gewöhnlicher Steinkohle nicht vollständig von Schwefelsäure absorbirt werden.

Leuchtgas aus Holz.

Die Leuchtgasfabrikation hat durch eine Erfindung von Pettenkofer eine neue Richtung erhalten, welche unter

Leuchtgas aus Holz.

dem Namen »Holzgasbeleuchtung« zuerst auf dem Bahnhof in München, neuerdings auch in den Städten Baireuth, Heilbronn, Pforzheim, Basel und Drontheim praktisch Eingang gefunden hat. Das Wesen dieser Erfindung ist die Bereitung eines wohlfeilen, an Leuchtkraft dem Steinkohlengas gleichkommenden Gases aus Holz. Seit den Zeiten von Le Bon hat man öfters Gas aus Holz dargestellt, aber — aus guten Gründen — nie anderes, als von sehr dürftiger Leuchtkraft erhalten. Trockenes Holz enthält nämlich 42 bis 45 pC. Sauerstoff, welche bei der gewöhnlichen Destillation fast ganz als Kohlenoxyd in das Gas übergehen. Nach Pettenkofer's Beobachtung ist dies keine Nothwendigkeit und kann durch eine geeignete Modification der Destillation — darin besteht eben das bis jetzt nicht öffentlich bekannt gewordene Princip der Holzgasbereitung — vermieden, und so ein für practische Anforderungen genügend leuchtkräftiges Gas gewonnen werden. So wie bei dem gegenwärtigen Stand der Dinge die Steinkohlengasanstalten ökonomisch betrachtet nur Vercoakungsanstalten sind, welche mehr durch den Verkauf von Coaks bestehen und das Gas eigentlich als Nebenproduct verwerthen, so ist auch mit der Pettenkofer'schen Erfindung die Holzverkohlung zum Beleuchtungsgeschäft herangezogen, und der weiteren Bedingung, der Wohlfeilheit, genügt das Holzgas lediglich dadurch, dafs es mit einem werthvollen und leicht verwerthbaren Product, der Holzkohle, entsteht. Aus einer Veröffentlichung von E. Dingler (1) über diesen Gegenstand geht hervor, dafs die Quantität Holzkohle, welche in dieser Art durch die Beleuchtung einer Stadt auf den Markt gebracht wird, keineswegs einen Betrag erreicht, welcher die herrschenden Preise herabzudrücken vermöchte. Dingler theilt die Resultate von 3 Versuchen im Grofsen mit, welche von auswärtigen

(1) Dingl. pol. J. CXXI, 141; vgl. ferner bair. Kunst- und Gewerbeblatt 1852, 47. 79; Pharm. Centr. 1852, 191. 224.

Leuchtgas aus Holz.

Ingenieuren in der Gasanstalt zu München gemacht wurden. Man erhielt vom Centner lufttrockenen Holzes in 1 bis 1¼ Stunden Destillationszeit 709 bis 759 bair. Cubikfuſs Gas, wobei 74 Pfd. Torf als Heizungsmaterial aufgingen und 19 bis 20 Pfd. Holzkohle erhalten wurden. Ein Flachbrenner, bei einer Consumtion von stündlich 4,7 Cub.-F. bair., entwickelte das Licht von 14 bis 20 Wachskerzen, 5 Stück = 1 Pfund. Man rechnet ferner im Münchener Bahnhof 5 bis 7 pC. des Holzes an Theer, und in dem wässerigen Theil der condensirten Flüssigkeit 8 bis 9 pC. Essigsäurehydrat. — Das Holz liefert sonach für gleiches Gewicht weit mehr Gas und dieses in beträchtlich kürzerer Zeit, als die Steinkohle, während die Leuchtkraft eher zu Gunsten des Holzgases steht. Man braucht also für gleichen Gasbedarf weniger Retorten und weniger ausgedehnte Anstalten. Das Gas geht übrigens wie gewöhnlich aus der Retorte erst durch die Vorlage und den Condensator, dann durch einen Kalkreiniger und von da in den Gasometer. Ein wichtiger Vorzug des Holzkohlengases ist die gänzliche Abwesenheit von Schwefelverbindungen, welche beim Steinkohlengas zum Theil nicht abscheidbar sind, wie der Schwefelkohlenstoff, und in der Flamme schweflige Säure bilden. — In der von der Münchener Holzgas-Gesellschaft gegebenen Uebersicht (1) sind, nach den Betriebsresultaten, die Kosten der Holzgas- denen der Steinkohlengasproduction gegenübergestellt, aber nur soweit diese vom Heiz- und Kohlungsmaterial herrühren, also mit Ausschluſs der eigentlichen Fabrikationskosten. Nach Abzug des Erlöses für Holzkohlen, beziehungsweise Coaks, kommen danach für den Ort München 1000 Cub.-F. Holzgas auf 34 Kreuzer, eben so viel Kohlengas auf 2 Fl. 6 Kreuzer zu stehen. Dem durchschnittlichen täglichen Bedarf dieses Ortes von 32870 Cub.-F. würden bei Holzgas genügen 3,2, bei Kohlengas 8 Retorten, oder eine Retorte soll in 24 Stunden,

(1) Gewerbeblatt für das Groſsherzogthum Hessen 1852, 1.

wo sie 10000 Cub.-F. Holzgas liefert, nur 4000 Cub.-F. Kohlengas geben.

Gasbereitung ohne Theer.

C. L. Köster (1) hat ein Patent auf ein neues Verfahren der Gasbereitung genommen, wobei der anfangs sich bildende Theer so lange durch die Coaks strömt, bis er völlig zersetzt ist. Bei einer Mehrproduction von 30 bis 35 pC. gegen die ältere Methode soll das Gas dem der letzteren an Leuchtkraft sehr überlegen, auch das Princip auf jedes Material zur Gasbereitung anwendbar sein.

Reinigung des Gases.

Frankland (2) hält den Kalk, sowohl trocken als feucht, für unzureichend zur Reinigung des Leuchtgases von Kohlensäure, und empfiehlt zu dem Zweck eine verdünnte Aetznatronlösung. Man soll 1 Ctr. Soda in wenigstens 120 Gallonen Wasser lösen, 70 bis 80 Pfund ungelöschten Kalk zusetzen und öfters gut umrühren. Wenn etwa 8000 Cub.-F. Gas hindurch passirt seien, soll man die Lösung vom kohlens. Kalk abziehen und wieder mit frischem Aetzkalk versetzen und so fort, so dafs das Natron nur die Uebertragung der Kohlensäure auf den Kalk vermittele. Bei ausreichender Menge und gehöriger Oberfläche der Aetzlauge werde die Kohlensäure vollkommen entfernt. Doch heifst es am a. O. S. 39, dafs selbst bei Anwendung von Aetznatron in Einem Falle noch über 8 pC. Kohlensäure im Gas zurückblieben.

Auslassen von Talg.

Evrard's neues Verfahren, den Talg auszulassen, welches nach dem Bericht von Gobley (3) das gewöhnliche mit blofsem Wasser, sowie das Darcet'sche mit verdünnter Schwefelsäure an Zweckmäfsigkeit übertreffen soll, beruht auf der Anwendung von ganz verdünnter Aetzlauge. Auf 300 Pfd. Talg soll man die Lösung von 1 Pfd. calcinirter Soda in 200 Pfd. Wasser nehmen, und 6 bis 8 Stunden Dampf einleiten. Es soll sich dies Verfahren durch Ge-

(1) Aus Bair. Kunst- und Gewerbeblatt 1851, 42 in Pharm. Centr. 1851, 589. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 20. — (3) Aus Bullet. de la soc. d'encour. 1851, 54 in Dingl. pol. J. CXX, 204; J. Pharm. [3] XIX, 432; Pharm. Centr. 1851, 493.

ruchlosigkeit, in Folge dessen durch Einfachheit der erforderlichen Apparate und durch Güte des Products auszeichnen. Die angewandte Lauge enthalte ¼ bis ½ pC. des Talges an gewöhnlichen fetten Säuren und alle riechenden Säuren, welche daraus mit Schwefelsäure abgeschieden werden können. — Faist (1) erhielt bei einem Probeauslassen nach obiger Vorschrift mit Hammelstalg 88 pC. ausgewaschenes, geruchloses, sehr reines Fett vom schönsten Weifs, welches auf der trüben und milchig gewordenen Lauge schwamm. Diese enthielt nur wenig von einer faserig-fleischigen Masse, gab aber nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure noch 8 pC. des rohen Talges an einem gelblich gefärbten Fett von eigenthümlichem, nicht sehr starkem Geruch. Faist hält mit Gobley das Evrard'sche Verfahren, insbesondere hinsichtlich der Schönheit des Products und der Geruchlosigkeit, entschieden für das beste.

Auslassen von Talg.

Stearinfabrikation.

Ueber die Zersetzung der Fette mittelst Schwefelsäure und überhitztem Wasserdampf (2) zum Behufe der Fabrikation von Stearin- und Oelsäure, sowie diese in der Anstalt von Masse und Tribouillet zu Neuilly bei Paris betrieben wird, giebt Payen (3) eine ausführliche Beschreibung und Gautier de Claubry (4) allgemeinere Mittheilungen.

Camphin.

Eine von dem Ausschufs der Gesellschaft zur Beförderung der Künste und nützlicher Gewerbe in Hamburg (5) angestellte vergleichende Probe mit Camphin (einem Gemenge von Weingeist und gereinigtem Terpentinöl) und anderen Beleuchtungsmitteln ergab :

(1) Aus Würtemb. Gew.-Blatt 1851, Nr. 333 in Dingl. pol. J. CXX, 378. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 406. 686. — (3) In dessen Précis de Chimie industrielle, Paris 1851; daraus in Dingl. pol. J. CXIX, 126. — (4) Aus Bull. de la soc. d'encour. Juli 1851, 392 im Ausz. in Dingl. pol. J. CXX, 302; Chem. Gaz. 1851, 472. — (5) J. pr. Chem. LII, 314; Dingl. pol. J. CXX, 44; Pharm. Centr. 1851, 586.

Camphin.

	a.	b.
Gasflamme, sog. Oeconomic-Brenner . .	11	17,5
Camphinlampe	14	11,0
Carcel'sche Uhrlampe	15	10,5
Normalwachskerze (6r)	—	1,0

(a = Brennerdurchmesser in 16tel Zoll; b = Lichtstärke.)

Anleitung zur Verfertigung von farbigen Feuern für Kunstfeuerwerk nebst Vorschriften giebt Winkelblech (1).

Steinkohlen; Braunkohlen.

In einer in Sardinien im Canton Goneza aufgefundenen Steinkohle, welche an Qualität den Kohlen von Wales etwa entsprechen soll, fanden Abbène und Rossi (2) die Bestandtheile Nr. 32 der Tab. E. — Bei einem Versuch im Laboratorium der Bergschule zu Paris gab diese Kohle in runden Zahlen 50 pC. Flüchtiges, 44 pC. Coaks und 6 pC. aus Thon, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia bestehende Asche.

Nendtvich hat seine im Jahresb. f. 1847 bis 1848, S. 1115 besprochene Untersuchung inzwischen ausführlicher bekannt gemacht (3). Wir tragen die Kohlensorten, die in seiner früheren Mittheilung nicht berücksichtigt waren, in der Tab. E, Nr. 33 bis 40 inclus. nach; davon sind Nr. 33 und 35 Sand-, Nr. 34 und 37 Sinter- und Nr. 36 und 38 Backkohle.

Brückner (4) untersuchte einige Zwickauer Steinkohlen. Die Proben waren mehrere Pfund schwere Stücke, von Fikentscher so ausgewählt, dafs sie möglichst die mittlere Qualität der betreffenden Kohlen darstellten. Sie wurden in ein feines, gleichartiges Pulver verwandelt und daraus die zur Analyse erforderliche Quantität genommen. Die untersuchten Sorten sind: 1) Rufskohle vom Bürgerschacht, 2) Pechkohle vom Bürgerschacht, 3) Pechkohle vom Auroraschacht. — Die Asche der Rufskohle enthielt Kieselerde, Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia und

(1) Dingl. pol. J. CXIX, 208. 294. — (2) Ann. min. [4] XX, 680. — (3) Wien. Acad. Ber. VII, 487. — (4) J. pr. Chem. LIII, 421; Dingl. pol. J. CXXII, 109.

Tabelle E.

Zu Seite 732 gehörig.

Nr.	Gruppe	Art der Brennstoffe	100 Theile bei 100° getrockneter Brennst. geben: C	H	N	S	O	Asche	ungetrockn. Brennst. geb.: Wasser im natürlichen Zustand	Coaks	Spec. Gew.	Analytiker
1.	Steinkohlen, Zwickau	Rufskohle, Bürgerschacht	82,10	5,34	0,65	0,37	10,45	1,09	8,00	—	—	Brückner
2.	Steinkohlen, Zwickau	Pechkohle, desgl.	80,00	5,50	0,88	0,40	11,54	1,68	8,00	—	—	Brückner
3.	Steinkohlen, Zwickau	Desgl. Auroraschacht	73,85	4,70	0,60	0,48	14,10	6,27	6,00	—	—	Brückner
4.	Steinkohlen	Boghead-Cannelkohle	65,34	9,12	0,71	0,15	5,46	18,68	0,45	—	—	Russell
5.	Steinkohlen, Schlesische	Grube Kön. Louise Flötz Pochhammer	77,25	4,98	—	—	13,86	3,91	3,32	—	—	W. Baer
6.	Steinkohlen, Schlesische	Desgl. „ Reden	82,72	5,05	—	—	10,67	1,56	3,00	—	—	W. Baer
7.	Steinkohlen, Schlesische	Grube Hoym	72,96	4,38	—	—	12,12	10,54	4,80	—	—	W. Baer
8.	Steinkohlen, Schlesische	„ Graf Hochberg	70,87	5,63	—	—	14,35	9,15	3,64	—	—	W. Baer
9.	Steinkohlen, Schlesische	„ Neue Heinrich	80,82	4,96	—	—	8,14	6,08	2,21	—	—	W. Baer
10.	Steinkohlen, Schlesische	„ Fuchs	79,30	5,06	—	—	10,56	5,08	3,95	—	—	W. Baer
11.	Steinkohlen, Schlesische	„ David	79,18	4,55	—	—	11,08	5,19	4,70	—	—	W. Baer
12.	Steinkohlen, Schlesische	„ Segen Gottes	82,02	5,22	—	—	10,25	2,51	3,97	—	—	W. Baer
13.	Steinkohlen, Westphäl.	Zeche Kunstwerk	89,58	4,30	—	—	4,04	2,08	1,29	—	—	W. Baer
14.	Steinkohlen, Westphäl.	„ Sälzer u. Neuak	85,62	4,65	1,71	—	7,64	2,09	1,29	—	—	W. Baer
15.	Steinkohlen, Westphäl.	„ Hundsnacken	88,23	3,86	—	—	3,69	4,22	1,33	—	—	W. Baer
16.	Steinkohlen, Westphäl.	„ Victoria Matthias	86,43	5,32	—	—	5,67	2,58	1,66	—	—	W. Baer
17.	Steinkohlen, Sächs.	Zeche von Löbejün	81,88	3,68	—	—	3,65	10,79	0,71	—	—	W. Baer
18.	Steinkohlen, Sächs.	„ „ Wettin	77,53	5,13	—	—	5,30	12,04	0,82	—	—	W. Baer
19.	Steinkohlen, Saarbrück'sche	Grube Gerhardt, Flötz Beust	72,38	4,46	—	—	15,05	8,11	5,77	—	—	W. Baer
20.	Steinkohlen, Saarbrück'sche	Gr. Gerh., Fl. Heinrich	70,20	4,70	—	—	13,27	11,83	5,27	—	—	W. Baer
21.	Steinkohlen, Saarbrück'sche	„ Duttweiler, Fl. Beyer	81,29	5,30	—	—	8,54	4,87	2,24	—	—	W. Baer
22.	Steinkohlen, Saarbrück'sche	„ „ Fl. Natzmer	83,63	5,19	0,60	—	9,66	1,52	1,87	—	—	W. Baer
23.	Steinkohlen, Saarbrück'sche	„ Heinitz, Fl. Blücher	80,53	5,06	—	—	11,91	2,50	2,31	—	—	W. Baer
24.	Steinkohlen, Saarbrück'sche	„ „ „ Aster	78,97	5,10	—	—	13,22	2,71	2,45	—	—	W. Baer
25.	Steinkohlen, Bergdistr. Düren	„ Centrum, „ Gyr	90,62	4,50	—	—	1,31	3,57	1,26	—	—	W. Baer
26.	Steinkohlen, Bergdistr. Düren	„ „ „ Fornegel	84,06	4,27	—	—	2,22	9,45	1,21	—	—	W. Baer
27.	Steinkohlen, Bergdistr. Düren	„ „ Fl. Grofskohl	83,69	4,07	1,25	—	8,25	3,99	0,97	—	—	W. Baer
28.	Steinkohlen, Bergdistr. Düren	„ James „ „	89,48	4,29	—	—	3,98	2,25	1,07	—	—	W. Baer
29.	Steinkohlen, Bergdistr. Düren	„ Ath, „ Grofslangenberg	90,41	4,03	—	—	4,11	1,45	1,50	—	—	W. Baer
30.	Steinkohlen, Bergdistr. Düren	„ Neulauerweg, Flötz Grofsathwerk	89,32	3,80	—	—	2,71	4,17	1,48	—	—	W. Baer
31.	Steinkohlen, Bergdistr. Düren	„ „ Fl. Furth	88,59	4,10	—	—	4,39	2,92	1,31	—	—	W. Baer
32.	Steinkohlen	Sardinien, Cant. Goneza	59,98	4,75	—	—	29,42	5,85	—	—	—	†)
33.	Steinkohlen, Krassoer Comitat	Heil. Dreifalt. Grube	83,84	4,36	—	0,38	11,79	8,24	3,19	78,07	1,390	Nendtvich
34.	Steinkohlen, Krassoer Comitat	Anton u. Joseph „	81,57	4,41	—	0,87	14,01	2,26	3,21	69,98	1,319	Nendtvich
35.	Steinkohlen, Krassoer Comitat	Emiliagrube	78,37	3,92	—	0,74	17,70	1,55	7,30	70,60	1,366	Nendtvich
36.	Steinkohlen, Krassoer Comitat	Grube von Resicza	88,72	4,66	—	0,86	6,61	0,89	1,20	78,85	1,295	Nendtvich
37.	Steinkohlen, Baranyer u. Tolkaer Com	Fünfk., Makay	89,99	4,23	—	1,89	5,78	18,23	1,22	89,40	1,414	Nendtvich
38.	Steinkohlen, Baranyer u. Tolkaer Com	„ Paulovics	88,85	4,23	—	0,99	6,92	2,85	1,14	83,14	1,300	Nendtvich
49.	Braunkohlen, Graner u. Comorn. Comit.	Magyaros	69,21	4,50	—	3,07	26,28	8,34	13,63	56,84	1,420	Nendtvich
40.	Braunkohlen, Graner u. Comorn. Comit.	Ujfalu	69,72	4,82	—	5,10	25,45	9,74	13,60	60,26	1,430	Nendtvich
41.	Braunkohlen	Rauensche in Stücken 1.	61,38	4,91	—	—	23,57	10,14	38,66	—	—	
42.	Braunkohlen	„ „ „ 2.	60,00	4,56	—	—	25,43	10,01	25,82 *)	—	—	W. Baer
43.	Braunkohlen	von Frankfurt a. d. O.	59,65	4,86	—	—	26,41	9,08	16,07	—	—	W. Baer
44.	Braunkohlen	„ Tollwitz 1.	63,14	5,77	—	—	19,99	11,10	51,46	—	—	W. Baer
45.	Braunkohlen	„ „ 2.	64,70	5,63	—	—	18,11	11,56	39,52 *)	—	—	W. Baer
46.	Braunkohlen	„ „ 3.	62,07	5,56	—	—	19,90	12,47	18,03 *)	—	—	W. Baer
47.	Braunkohlen	„ Zscherben	64,26	5,76	—	—	17,44	12,54	45,37	—	—	W. Baer
48.	Braunkohlen	„ Biere	52,80	4,99	—	—	15,67	26,54	31,24	—	—	W. Baer
49.	Braunkohlen	„ Stechau	64,53	5,17	—	—	25,35	4,95	43,67	—	—	W. Baer
50.	Braunkohlen	„ Wittenberge	64,07	5,03	—	—	27,55	3,35	17,26	—	—	
51.	Torf	Aus d. Mackobächer Stück	62,15	6,29	1,66	—	27,20	2,70	8,0	—	—	Wals
52.	Torf	„ „ Steinwender „	57,50	6,90	1,75	—	31,81	2,04	8,3	—	—	Wals
53.	Torf	„ „ Niedermoor „	47,90	5,80	—	—	42,80	3,50	8,0	—	—	Wals

*) Länger aufbewahrt.

†) Analysirt von Abbène und Rossi.

Steinkohlen; Braunkohlen.

Schwefelsäure; die der Pechkohlen dieselben Bestandtheile, aufser Magnesia. — Die Wassergehalte sind bei 100° bestimmt. (Tab. E, Nr. 1, 2 und 3.)

Frankland (1) theilt in der S. 723 besprochenen Abhandlung eine von Russell ausgeführte Analyse der Boghead Cannelkohle (Nr. 4 der Tab. E) mit.

W. Baer hat von seiner Untersuchung verschiedener Brennmaterialien (2) die vierte (3) und fünfte (4) Reihe bekannt gemacht. Die Resultate sind in der Tabelle E, Nr. 5 bis 31 incl. und Nr. 41 bis 50 incl. verzeichnet. — Sämmtliche Steinkohlen enthielten Schwefel; die Aschen derselben entwickelten zum Theil sehr reichlich Schwefelwasserstoff, wie die der Kohle der Grube Gerhardt, Flötz Heinrich; nicht so die Aschen der Braunkohlen. Einige der letzteren, z. B. die Braunkohle von Tollwitz, zeigen die mehrfach beobachtete Erscheinung, sich an der Luft zu verändern und dabei — nach der Ansicht der Consumenten — durch Kohlenstoffverlust an Heizkraft zu verlieren. Versuche, um diesen Punkt ins Klare zu bringen, führten zwar zu keinem entscheidenden Resultat, liefsen aber eher auf Zunahme des Kohlenstoffgehalts in der trockenen Substanz schliefsen, obgleich sich während des Trocknens ein unangenehm brenzlicher Geruch verbreitet.

Kremers (5) hat sich mit der Untersuchung der Asche von verschiedenen fossilen Kohlen beschäftigt, theils um die Natur der Kohle selbst, theils um widersprechende Angaben früherer Autoren aufzuklären, von denen einige die Gegenwart von Phosphorsäure und Alkalien nachweisen, andere in Abrede stellen. — Was den von ihm eingehaltenen Gang der Analyse anbelangt, so gab der Umstand, dafs Salzsäure, Mangan und Phosphorsäure nur in geringen Spuren vorhanden waren, Veranlassung zur Vereinfachung. Er digerirte

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 28. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1112; f. 1850, 688. — (3) Arch. Pharm. [2] LXVI, 263; Pharm. Centr. 1851, 521. — (4) Arch. Pharm. [2] LXVII, 277; Pharm. Centr. 1851, 839. — (5) Pogg. Ann. LXXXIV, 67; Pharm. Centr. 1851, 859.

Steinkohlen; Braunkohlen.

daher die über der Spirituslampe dargestellte Asche sogleich mit Salzsäure, verdampfte zur Trockne und laugte mit Wasser aus. Der Rückstand wurde nicht weiter in seine Bestandtheile (Sand und gefällte Kieselerde) getrennt; in der Lösung wurden nacheinander Thonerde und Eisenoxyd, Kalk, sowie die Schwefelsäure, wie gewöhnlich bestimmt. Er trennte endlich in der so behandelten Auflösung die Chlorüre der Erden (Chlorbaryum, Chlormagnesium) von denen der Alkalien nach einer von Mitscherlich angegebenen Methode, indem er die Lösung mit reiner Oxalsäure versetzt eindampfte, glühte und mit Wasser auszog, wo die Erden als kohlensaure zurückblieben. Die nachstehenden Kohlenarten sind theils defswegen gewählt worden, weil in ihnen Pflanzenzellen bestimmt nachweisbar waren, theils defshalb, weil ihre sonstigen Verhältnisse, besonders die Lagerung, ein günstiges Resultat versprachen: 66) Glanzkohle von Oberndorf bei Zwickau, ganz homogen. Steinkohle von Zwickau und zwar aus abwechselnden Schichten von 67) einer compacten Glanzkohle, 68) einer lockeren Rufskohle (mineralischen Holzkohle) bestehend. 69) Steinkohle von Waldenburg (3 Zoll von der darüberliegenden Porphyrdecke). 70) Steinkohle vom Flötz Grofskohl, Revier an der Inde. 71) Braunkohle von Artern. Die Aschen dieser Kohlensorten ergaben nach obiger Art analysirt die Resultate Tabelle C, welcher die vorstehenden Nummern correspondiren. Ferner wurden die Proben von einer Glanzkohle von Zwickau (a) und einer Rufskohle von Waldenburg (b) in einer Verbrennungsröhre mit Sauerstoff eingeäschert, um zu sehen, ob etwa bei der Einäscherung Phosphorsäure oder Chloralkalien mit fortgerissen werden. Es fand sich unter den übergegangenen Producten jedoch nur etwas Kieselerde, nebst schwefliger Säure und Schwefelsäure, letztere beiden wohl aus dem Schwefelkies der Kohlen. Die im Verbrennungsrohr bleibende Asche wurde mit Wasser (welchem wegen des Gypses etwas kohlens. Ammoniak zugesetzt war) in die löslichen und un-

Steinkohlen; Braunkohlen.

löslichen Theile geschieden, und diese getrennt mit nachstehendem Ergebnifs analysirt (der Gyps ist darin aus dem Gehalt der wässerigen Lösung an schwefels. Ammoniak, die Kohlensäure aus dem Verlust berechnet) :

		a. Glanzkohle	b. Rufskohle
	Sand	24,53	6,60
	Kieselerde	17,51	5,14
	Eisenoxyd	18,71	40,14
	Thonerde	13,46	1,92
	Kohlens. Kalk	1,84	11,63
an Kieselerde gebunden	Kalk	6,39	—
	Kali	2,25	0,14
	Natron	0,28	0,48
	Magnesia	1,15	2,71
	In Wasser unlöslicher Theil	86,07	68,71
	Schwefels. Kalk	11,78	18,69
	„ Magnesia	1,30	9,75
zum Theil als Chlorüre	Magnesia	—	2,37
	Kali	0,85	0,26
	Natron	—	0,22
	In Wasser löslicher Theil	13,93	31,29
		100,00	100,00

Kremers knüpft nun an die erhaltenen Resultate folgende Bemerkungen und Schlüsse an. Die ursprünglichen Aschenbestandtheile der Pflanze, welcher die fossilen Kohlen ihren Ursprung verdanken, seien nicht mehr vorhanden, sondern durch andere, theils ungelöst eingeschlämmte, theils gelöst infiltrirte ersetzt. Zufolge der Analysen von a) und b) z. B. ergebe sich der gröfste Theil der Alkalien als an Kieselerde gebunden, und sei daher wohl anzunehmen, dafs in diesem Fall der die Kohle umgebende Schieferthon zum Theil in die Masse derselben eingedrungen und innig damit gemengt sei. Auch finde diese Meinung eine Stütze in der grofsen (?) Aehnlichkeit der Zusammensetzung des unlöslichen Bestandtheils der Asche von a) mit der jenes Schieferthons, wofür er findet : 23,42 pC. Sand, 33,95 Kieselerde, 10,97 Eisenoxydul, 20,85 Thonerde, 0,78 Kalk, 0,88 Magnesia, 1,64 Kali, 0,29 Natron. Unter die infiltrirten Stoffe sei auch der in

Steinkohlen; Braunkohlen.

den fossilen Kohlen so häufige Eisenvitriol und die schwefels. Thonerde zu rechnen. — Die Bestandtheile und die Menge der Asche seien selbst bei ganz compacten Kohlen oft in demselben Handstück verschieden; so habe ein Stück der Kohle a) eine weifse, ein anderes Stück eine ockergelbe, ein Stück der Kohle 71) 62,28, ein anderes 76,0 pC. Eisenoxyd-Thonerde gegeben. — Die Asche der Rufskohle 68) zeige alkalische Reaction, was die Asche der dazugehörigen Glanzkohle 67) nicht thue; doch sei ein wesentlicher Unterschied zwischen Rufs- und Glanzkohlenasche so wenig mit Bestimmtheit nachzuweisen, wie zwischen der Asche von Braun- und Steinkohlen. Diese beiden Klassen von Kohlen seien jedoch, wie man wisse, in ihrem chemischen Verhalten dadurch streng geschieden, dafs die Braunkohlen bei der trockenen Destillation stets eine durch freie Essigsäure sauer reagirende, die Steinkohlen aber eine durch freies Ammoniak alkalisch reagirende wässerige Flüssigkeit geben, was seine eignen Beobachtungen bestätigten. Während die Essigsäure jedesmal aus den Braunkohlen durch trockene Destillation erst gebildet werde, präexistire das Ammoniak, selbst in compacter Glanzkohle, theilweise und zwar als schwefels. Salz. Als (ob ganz unzweideutiger ?) Beweis führt er an, dafs die gepulverte Kohle mit Natronlauge destillirt im übergegangenen Product Ammoniak gebe.

Ueber das Vorkommen des Arsens in Steinkohlen vgl. S. 353 dieses Jahresberichts.

Torf.

Walz (1) hat drei Torfsorten aus dem Reichswalder Torfgebruch im Kaiserslauterner Forstamt untersucht. Dieses Torfmoor liegt an der von Kaiserslautern nach Homburg und Landstuhl führenden Kaiserstrafse. Die 3 Sorten sind: 1) Torf aus dem Rammstein oder Mackobächer Stück, der dichteste und festeste. 2) Aus dem Steinwender Stück, mittlerer Beschaffenheit. 3) Aus dem Niedermoor, der lockerste und leichteste, mit den meisten Pflanzenresten.

(1) Jahrb. pr. Pharm. XXII, 257.

Die Zusammensetzung dieser Torfe findet sich in Nr. 51, 52 und 53 der Tabelle E; die ihrer Aschen in Nr. 58 bis 60 incl. der Tabelle C aufgeführt.

Gasförmige Brennstoffe.

Ausführliche, auf practische Erfahrung gestüzte Anleitung zur Erzeugung gasförmiger Brennstoffe aus verschiedenen Materialien und zur Construction von Generatoren giebt Thoma (1). — C. Wagner (2) machte Mittheilungen über die Anwendung des Löthrohrs im Grofsen zu hüttenmännischen Zwecken.

Gichtgase der Vercoakungs-Öfen.

Ebelmen (3) hat die Gase untersucht, welche die Gichtflamme der Oefen zum Vercoaken der Steinkohle bildet. Die Versuche beziehen sich auf die Verhältnisse in Seraing; man verkohlt daselbst die an Ort und Stelle gewonnene Kohle (sie liefert im Mittel bei der trockenen Destillation im Kleinen 80 pC. Coak mit 2 pC. Asche) in Oefen, über deren Gicht ein Dampfkessel angebracht ist, um die sonst verlorene Wärme als Dampfkraft zu Gute zu machen. Jeder Ofen hat zwei Thüren und drei kurze Kamine oder Gichten, von denen die mittlere (gröfste) die Gase unter den Dampfkessel, die beiden seitlichen unmittelbar ins Freie führen. Die Verkohlung wird nach dem bekannten Princip durch die in den Ofenwänden aufgespeicherte Hitze eingeleitet und durch einen unterdrückten, gegen Ende immer beschränkteren Luftzug unterhalten. Die Gichtgase erscheinen anfangs als ein dicker Rauch, der zuweilen in Flamme ausbricht (a), dann als eine hohe, rothe, leuchtende, aber nicht rauchende Flamme (b), die immer blasser und kleiner wird (c), bis sie endlich erlischt. Die Analyse mittelst Regnault und Reiset's Eudiometer ergab :

(1) Berg- und hüttenmännische Zeitung 1851, Nr. 1 bis 7; Dingl. pol. J. CXX, 272. 388. — (2) Dingl. pol. J. CXX, 423. — (3) Ann. min. [4] XIX, 134; kurzer Ausz. Compt. rend. XXXII, 92; Instit. 1851, 28; J. pr. Chem. LII, 296; Dingl. pol. J. CXIX, 350; Pharm. Centr. 1851, 576.

Gichtgase der Vercoakungs-Öfen.

Zeit des Aufsammelns nach Anfang der Vercoakung	a. 2 Stunden	b. 7½ Stunden	c. 14 Stunden
Kohlensäure	10,13	9,60	13,06
Grubengas	1,44	1,66	0,40
Wasserstoff	6,28	3,67	1,10
Kohlenoxyd	4,17	3,91	2,19
Stickstoff	77,98	81,16	83,25

Der Sauerstoff, welchen diese Gase bereits enthalten, verhält sich zu dem, den sie zur vollständigen Verbrennung noch bedürfen, nahe wie 7 : 2. Daraus berechnet Ebelmen, indem er ein Ausbeute von 67 pC. Coaks zu Grunde legt und für die Zusammensetzung der vercoakten Steinkohle die einer anderen ähnlichen Kohle annimmt, die in den Gasen von 3 Cubikmeter Kohle in 24 Stunden entwickelte Wärme zu 7,88 Million Wärmeeinheiten, wovon ungefähr ⅓ auf die durch ihre Verbrennung entwickelbare und ⅔ auf die fühlbare Wärme kommen. — Directe Versuche in Seraing ergaben, dafs die verlorene Wärme im Mittel 146 Kilogrm. Dampf von 2⅔ Atmosphären per Stunde erzeugt.

Holzverkohlung.

Violette (1) hat dem in den Pulverfabriken üblichen Holzverkohlungsprocefs eine ausführlichere Untersuchung gewidmet, worin er nacheinander den Einflufs der Temperatur, des Ganges oder der Leitung, des Materials sowie der Methode der Verkohlung auf das Product festzustellen sucht.

In Beziehung auf den ersten Punkt giebt Violette eine Versuchsreihe, worin getrocknetes Faulbaumholz bei (von den niedrigsten bis zur Schmelzhitze des Platins) steigenden Temperaturen verkohlt wurde. Zum Behuf des Trocknens behandelte er das Holz in dem früher von ihm beschriebenen Apparat (2) 2 Stunden lang in Wasserdampf von 150°; die 27 Proben erlitten darin einen zwischen 12,5

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXII, 304; J. pr. Chem. LIV, 313; im Ausz. Karsten und Dechen's Archiv für Mineralogie u. s. w. XXIV, 601; Dingl. pol. J. CXXI, 102; Compt. rend. XXXII, 713; Instit. 1851, 154; Pharm. Centr. 1851, 530. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1120.

Holz-verkohlung.

und 17,2 pC. schwankenden Gewichtsverlust. Derselbe Apparat diente zur Verkohlung der so getrockneten Proben (sie sind wohl nicht als absolut trocken anzusehen, da sie mit Dampf durchdrungen aus dem Apparat kommen und der Dampf sich zum Theil darin verdichtet) von 150° an, mit einer Steigerung von 10° zu 10° bis auf 350°. — Für die Temperaturen über 350°, die sich weder mit dem Quecksilberthermometer noch mit der Natur des erwähnten Apparates vertragen, setzte Violette die in jenem Apparat getrockneten Proben so dicht als thunlich in Schmelztiegel ein, und erhitzte diese in einem passenden Feuer, für die geringeren Hitzgrade in einem gewöhnlichen Windofen, für die höheren in einem Windofen mit Schornstein, und für den höchsten Hitzgrad in einem von Faraday angegebenen, aus gröfseren Schmelztiegeln zusammengesetzten Gebläseofen (vgl. die Abbildung im Original). Als thermometrische Substanz wurden jeder Probe Metallkörner beigegeben, deren Schmelzpunkte wie folgt angenommen wurden :

Antimon	Silber	Kupfer	Gold	Stahl	Stabeisen	Platin
432°	1023°	1100°	1250°	1300°	1500°	?

Nach einiger Uebung gelang es, die auf diese Art angestellten Verkohlungsversuche so zu leiten, dafs die Verkohlungstemperaturen nacheinander in die verschiedenen Intervalle dieser Schmelzpunkte fielen. Die zu jedem Versuch gehörige Temperatur hat also zu ihrer unteren Grenze den Schmelzpunkt des strengflüssigsten unter den noch in Flufs gekommenen Metalle. — Nach jedem Versuch wurde der Apparat eine Stunde lang erkalten lassen, und dann das Product noch warm in einem trockenen Glasgefäfs verschlossen, um sofort sein Gewicht und seine Zusammensetzung durch Verbrennen in Sauerstoffgas zu bestimmen (wegen des dabei benutzten Apparates, welcher im Wesentlichen der von Dumas und Stafs bei der Bestimmung des Atomgewichts des Kohlenstoffs gebrauchte ist, vergleiche man ebenfalls die Beschreibung und Abbildung im Original). Die Ergebnisse dieser Operationen sind in der Tabelle F

Holz-verkohlung.

Pflanzen nur die französischen Trivialnamen und nicht, wie es sehr am Platz gewesen wäre, die festen botanischen Bezeichnungen beigefügt hat. Wir geben daher in der Tabelle H nur einen Auszug, der die bekannteren Species von Holzgewächsen und mit diesen zugleich die beiden extremsten Fälle umfafst. Es kann danach, je nach der Natur des Holzes, die Ausbeute um das Doppelte gröfser oder kleiner ausfallen.

Zunächst mehr von rein wissenschaftlichem als von praktischem Interesse sind die bei dieser Gelegenheit ausgeführten Versuche (1) über die Verkohlung des Holzes in hermetisch verschlossenen Gefäfsen. Kleine Stäbe von Faulbaumholz wurden in Glasröhren eingepafst, nachdem sie zuvor bei 150° getrocknet waren, darin eingeschmolzen, und die Röhren in metallenen Büchsen in dem Violette'schen Apparat bei von 20° zu 20° steigenden Hitzgraden verkohlt. Es bildeten sich in jeder Röhre gasförmige Producte, die beim Oeffnen mit Heftigkeit ausströmten, eine sehr schwach gefärbte, oft klare, zuweilen milchige Flüssigkeit, und ein fester Rückstand. Bei den Verkohlungstemperaturen von 160° bis 200° einschliefslich glich dieser letztere in Farbe und Ansehen den Rothkohlen, bei 220° bis 280° einschliefslich der gewöhnlichen Schwarzkohle, und hatte in beiden Fällen die Structur des Holzes beibehalten. Nicht so bei den höheren Hitzgraden, bei welchen das Product völlig das Ansehen einer erweichten, backenden Steinkohle besafs; bei 300° und 320° dargestellt erschien es bereits geschmolzen, aber blasig, bei 340° dargestellt dichtgeflossen. Diese letzteren Producte gleichen also den bei denselben Temperaturen nach dem gewöhnlichen Verfahren gewonnenen auch im Ansehen nicht mehr. Sämmtliche Producte sind jedoch in Bezug auf die Ausbeute von den letzteren sehr weit abweichend, wie folgende

(1) Ganz ähnliche Versuche sind bereits von Cagniard-Latour angestellt (Jahresber. f. 1850, 540 f.; Dingl. pol. J. CXX, 227).

Tabelle F.

Zu S. 740 gehörig.

Temper. Cels.	Bei der Verkohlung: als Rückstand erhalten	Bei der Verkohlung: verflüchtigt	Der Verkohlungsrückstand besteht in 100 Th. aus: Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff und Stickstoff	Asche	
	pC.	pC.					
150°	100,00	0	47,51	6,12	46,29	0,08	Brände
160	98,00	2,00	47,60	6,06	46,27	0,08	
170	94,55	5,45	47,77	6,19	45,95	0,10	
180	88,59	11,41	48,94	5,84	45,12	0,12	
190	81,99	18,01	50,61	5,11	44,06	0,22	
200	77,10	22,90	51,82	8,99	43,97	0,23	
210	73,14	26,86	53,37	4,90	41,54	0,20	
220	67,50	32,50	54,57	4,15	41,39	0,22	
230	55,37	44,63	57,15	5,51	37,05	0,31	
240	50,79	49,21	61,31	5,51	32,70	0,51	
250	49,67	51,33	65,59	4,81	28,97	0,63	
260	40,23	59,77	67,89	5,04	26,49	0,56	
270	37,14	62,86	70,45	6,64	24,19	0,85	Rothkohlen
280	36,16	63,84	72,64	4,70	22,10	0,57	
290	34,09	65,91	72,49	4,98	21,93	0,61	
300	33,61	66,39	73,24	4,25	21,96	0,57	
310	32,87	67,13	73,63	3,88	21,81	0,74	
320	32,23	67,77	73,57	4,83	21,09	0,52	
330	31,77	68,23	73,55	4,63	21,33	0,48	
340	51,53	68,47	75,20	4,41	19,96	0,48	Schwarzkohlen
350	29,66	70,34	76,64	4,14	18,44	0,61	
wenigstens 432	18,87	81,13	81,64	1,96	15,24	1,16	
wenigstens 1023	18,75	81,25	81,97	2,30	14,15	1,60	
wenigstens 1100	18,40	81,60	83,29	1,70	13,79	1,22	
wenigstens 1250	17,94	82,06	88,14	1,41	9,26	1,20	
wenigstens 1300	17,46	82,54	90,81	1,58	6,49	1,15	
wenigstens 1500	17,31	82,69	94,57	0,74	3,84	0,66	
wenigstens Schmelzpunkt des Platins	15,00	85,00	96,52	0,62	0,94	1,94	

Tabelle G.

Zu Seite 741 gehörig.

Ursprung der Kohlen:	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerst. u. Stickst.	Asche
	Zusammensetzung in 100 Theilen:			
	Durch Kessel-Verkohlung gewonnen:			
Angoulême	81,03	3,24	14,98	0,78
Bouchet	73,96	3,02	22,57	0,47
Metz	80,30	3,61	15,14	0,94
St. Chamas	74,89	3,62	21,02	0,47
St. Médard	79,93	3,19	16,02	0,87
St. Ponce	81,07	3,00	15,02	0,91
Vonges	76,01	2,98	19,86	1,64
Esquerdes	83,03	3,42	12,09	1,45
	Durch Cylinder-Verkohlung gewonnen:			
Bouchet, zu feinem Jagdpulver	71,18	2,52	25,98	0,31
Bouchet, „ extrafeinem „	74,01	2,64	22,35	0,51
Angoulême	70,38	2,65	26,49	0,48
Esquerdes, zu feinem Jagdpulver	72,09	4,34	22,71	0,87
Esquerdes, „ extrafeinem „	75,66	3,38	20,22	0,78
	Mit überhitztem Dampf gewonnen:			
Von der laufenden Fabrikation; für Jagdpulver	70,70	4,71	23,58	1,01
	70,27	5,74	23,48	0,54
	71,36	4,70	23,10	0,83
	72,81	3,88	22,47	0,85
Der Dampf allein, aber möglichst stark geheizt	76,81	2,74	19,93	0,53
	77,13	3,90	18,44	0,55
Der Dampfstrom und das Kohlungsgefäfs geheizt	89,94	2,68	5,85	1,54
	88,40	2,52	7,85	1,23

Tabelle H.

Zu S. 741 gehörig.

Art der Hölzer	Kohlen-Ausbeute pC.	Alter der Hölzer, Jahre
Korkholz	62,80	8 bis 10
Eiche	46,09	10 „ 15
Pinus maritima	41,48	10
Pappel (Wurzel	40,90	15
„ (Stamm)	31,12	
Rofskastanie	36,06	10 bis 15
Kirschbaum	35,53	15 „ 20
Espe	34,87	15 „ 20
Platane	34,69	10
Apfelbaum	34,69	7 bis 8
Ulme	34,59	8 „ 10
Weifsbuche	34,44	15 „ 20
Erle	34,40	8 „ 10
Birke	34,17	10 „ 15
Pflaumenbaum	34,06	7 „ 8
Ahorn	33,75	7 „ 8
Weide	33,74	8 „ 10
Birnbaum	31,88	7 „ 8
Linde	31,85	12 „ 15
Zahme Kastanie	30,86	20 „ 30

Holz-verkohlung.

Beispiele zeigen (a = Ausbeute nach Tabelle F; b = Ausbeute nach dem eben beschriebenen Verfahren) :

Verkohlungstemperatur	a.	b.
160°	98,00 pC.	97,4 pC.
240°	50,79 »	83,0 »
340°	29,66 »	79,1 »

Für die Zusammensetzung der 3 Producte unter b ergab sich :

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Asche
160°	49,02	5,30	45,53	0,15 pC.
240°	67,13	5,17	25,92	1,77
340°	77,07	4,70	14,04	3,84

Der Unterschied in der Zusammensetzung dieser und der entsprechenden Producte der Tabelle F ist mithin — den Aschengehalt abgerechnet — nicht so auffallend. Violette schliefst daraus, dafs bei dem gewöhnlichen Verfahren die Aschenbestandtheile chemisch oder mechanisch von den flüchtigen Producten theilweise mit fortgerissen werden.

Künstlicher Brennstoff.

Unter dem Namen »Pariser Kohle« hat neuerdings Popelin-Ducarre einen künstlichen Brennstoff eingeführt, welcher eine Verwerthung von zum Theil werthlosen Abfällen anderer Industriezweige in einer für den Verbrauch besonders geeigneten Form darstellt. Ebelmen (1) berichtet darüber Nachstehendes. Die für den neuen Brennstoff benutzten Materialien sind wesentlich dreierlei Art : 1) Abgänge von natürlichen Brennstoffen im unveränderten Zustande, nämlich Holzspäne, Reifsig, gebrauchte Gerberlohe, pulverige Abgänge von Steinkohlen und Torf aus den Magazinen. 2) Aehnliche Abgänge von Coaks und Holzkohlen aus Magazinen, Gasanstalten, Eisenhütten u. dgl. 3) Steinkohlentheer der Gasanstalten. Die Materialien unter 1) müssen, mit Ausnahme der Steinkohle, vorher verkohlt werden. So vorbereitet verwandelt man die Stoffe in ein

(1) Aus Bull. de la Soc. d'Encour. 1851, 389 in Dingl. pol. J. CXXI, 430. Vgl. ferner die Beschreibung mit Abbildungen von Payen in seinem Précis de Chimie industrielle, 2. Aufl., Paris 1851; daraus Dingl. pol. J. CXXI, 422.

Künstlicher Brennstoff.

gröbliches Pulver, knetet dieses mit dem Theer zu einem steifen Teig, formt daraus mit Hülfe eines besonderen Apparates cylindrische Stücke von der Gröfse und Form der gewöhnlichen Kohlen aus Astholz, und brennt (verkohlt) diese in einem dafür eingerichteten Ofen. Das Product ist im Ganzen dichter als Holzkohle; es besteht aus Coaks- oder Holzkohlentheilen, durch die aus dem Theer entstandene glänzende Kohle zusammengekittet. Es ist wenig zerreiblich, daher leicht transportabel, ziemlich leicht entzündlich, brennt stetig und langsam; ein Stück einmal angezündet brennt an der Luft fort, was bekanntlich die Coaks nicht thun. Eine nachtheilige Eigenschaft der Pariser Kohle ist der grofse, je nach dem benutzten Material wechselnde Aschengehalt, der nach einigen Versuchen 20 bis 22 pC. betrug.

Feuerlösch-Apparat.

Die von Phillips erfundene Feuerlöschmaschine, von ihm *Fire-Annihilator* genannt, wird in einer der französischen Academie der Wissenschaften gemachten Mittheilung (1) folgendermafsen beschrieben. Das Ganze hat die Gestalt einer cylindrischen (der Sicherheit wegen doppelten) Büchse mit festschliefsendem Deckel und Ansatzrohr. In dem Deckel ist ein eiserner, langer Stift angebracht, der mit einem kräftigen Ruck eingestofsen wird; er durchlöchert den Boden eines Gefäfses mit Schwefelsäure, welche letztere in ein zweites, darunter befindliches Gefäfs mit einem Gemisch von chlors. Kali und Zucker abfliefst. Sogleich tritt eine heftige Einwirkung mit Entzündung ein, und theilt sich einer zweiten entzündlichen, aus Coak-, Holzkohlenpulver, Gyps und Salpeter mit etwas Wasser zusammengeballten Masse mit, welche sich unter dem zweiten Gefäfs befindet. Die so hergerichtete dreifache Beschickung befindet sich nun in einem doppelten, durchbrochenen Cylinder, welcher in den oberen Raum jener Büchse und zwar in der Art eingesetzt wird, dafs der Strom der ent-

(1) Compt. rend. XXXII, 628.

wickelten Gase erst durch die untere Abtheilung geht, ehe er aus dem Ansatzrohr entweicht. In der unteren Abtheilung befindet sich etwas Wasser, so dafs sich der Gasstrom zugleich abkühlt und mit Dampf beladet. Auf einen brennenden Gegenstand gerichtet, löscht er diesen durch gleichzeitige Entziehung von Wärme und Luftsauerstoff.

Feuerlösch-Apparat.

In der Zubereitung der Flachsfaser hat Claussen (1) Vorschläge gemacht, die ein doppeltes Ziel verfolgen. Nach dem einen Vorschlag sollen die ungerotteten Flachsstengel auf besonders dazu construirten Maschinen bearbeitet werden, welche die Breche und bis zu einem gewissen Grade die Hechel ersetzen. Die so mechanisch von dem Stengel getrennte Faser, welche schon in diesem Zustande für ganz grobe Artikel brauchbar sein soll, erhält ihre weitere Reinigung durch eine 2- bis 3stündige Beize in Sodaätzlauge (von 1,005 spec. Gew.), Auswaschen und Behandlung in einem Säurebad (1 Theil Schwefelsäure auf 200 bis 500 Theile Wasser), worauf Schwingen und nochmaliges Hecheln folgt. Als Vortheile dieses, übrigens nicht ganz neuen Processes, werden hervorgehoben Zeitgewinn, Umgehung der Nachtheile und Unannehmlichkeiten des gewöhnlichen Röstprocesses, endlich gröfsere Reinheit und mithin gröfsere Bleichbarkeit der Faser. — Der zweite Vorschlag bezweckt das, was Claussen *Cottonisiren* nennt, oder die Bereitung der sogenannten *Flachsbaumwolle*, d. h. die Bereitung eines Flachses, der mit der Baumwolle in den Eigenschaften dermafsen übereinkommt, dafs er für sich oder mit letzterer auf Baumwollspinnstühlen gesponnen werden kann, und so der (britt.) Baumwollindustrie ein inländisches Rohmaterial abgiebt. Was den Flachs in dieser Beziehung unterscheidet,

Anwendung der Pflanzenfaser; Färberei. Zubereitung der Flachsfaser.

(1) Chem. Gaz. 1851, 218; aus Mechan. Mag. 1851, Nr. 1437 in Dingl. pol. J. CXIX, 446. Eine weitere Notiz darüber in Mechan. Mag. 1851, Nr. 1439; daraus in Dingl. pol. J. CXXI, 196.

Zubereitung der Flachsfaser.

ist die Zusammengesetztheit und die Länge seiner Faser. Die letztere soll auf einer Schneidemaschine auf die Länge der Baumwollfaser reducirt, das Auflösen der zusammengesetzten Fasern in Primitivfasern auf chemischem Wege erreicht werden. Claussen weicht zu dem Ende die wie oben angegeben vorbereitete Faser 3 bis 4 Stunden in eine starke Lösung von doppelt-kohlens. Natron, und wirft sie dann in (mit 200 Theilen Wasser) verdünnte Schwefelsäure. Der Flachs quillt dadurch stark auf (die einzelnen Fasern sollen sogar gesprengt werden) und verwandelt sich in eine weiche flaumige Masse, die im gebleichten Zustande der Baumwolle ähnlich sieht. Wie man sieht, ist dieses Verfahren, welches in der letzten Zeit viel von sich reden gemacht hat, keine Veredelung, sondern eine Verschlechterung des Flachses, die ihn zweier seiner vornehmsten Eigenschaften — Länge und Stärke — beraubt. Denn dafs auch die Festigkeit der Faser dabei leidet, erweisen die Proben. — Das Claussen'sche Verfahren mit ausführlichen volkswirthschaftlichen Hinweisungen beschreibt auch M'Dermott (1).

Das amerikanische Flachsröstverfahren von R. B. Schenck ist nach einem Bericht von Payen (2) an das franz. Ministerium für Ackerbau und Handel ebenso auf die Gährung begründet, wie das gewöhnliche, und unterscheidet sich lediglich in der Ausführung, welche darauf berechnet ist, die Gährung zu beherrschen und zu leiten und somit den Erfolg zu sichern. Die von Kapseln und Wurzeln befreiten Stengel werden stehend und dicht in einen grofsen Bottich oder Kasten mit doppeltem Boden eingesetzt, von oben mit einem zweiten durchbrochenen Boden festgehalten, damit sie nicht schwimmen, und unter Wasser gesetzt. Eine Dampfröhre, deren Windungen zwischen jenen beiden Bö-

(1) Journ. of the Roy. Agric. Soc. of England XII, 235. — (2) Aus Moniteur industr. 1850, Nr. 1490 u. 1491, in Dingl. pol. J. CXIX, 62. Vgl. ferner darüber Wedding in Verhandl. d. Ver. zur Beförd. d. Gewerbfleifses in Preufsen 1850, 238; Dingl. pol. J. CXX, 206.

den liegen, dient dazu, das Wasser auf eine Temperatur von 32 bis 33° zu heizen. Nach 18 bis 20 Stunden sei dieser Wärmegrad erreicht, die Gährung stelle sich sofort ein, entwickele hinreichend Wärme, um die Temperatur zu erhalten, und sei nach weiteren 40 Stunden beendigt. Während dessen entwickele sich anfangs ein aromatischer Geruch, dann Schwefelwasserstoff unter Entbindung von Gasblasen. Vermöge der Aufstellung der Kästen, welche gegen Temperaturwechsel sichert, verlaufe die Röstung gleichmäfsig und gebe ein stets gleiches, nie überröstetes Product. Sei das Röstwasser sehr hart, so bedürfe man längere Zeit, bis zu 90 Stunden, ebenso wenn das Wasser vor dem Einsetzen des Flachses erwärmt werde.

Zubereitung der Flachsfaser.

Einwirkung von concentrirter Aetzlauge auf Pflanzenfaser.

Mercer (1) hat ein Verfahren erfunden, baumwollene und leinene Gespinnste und Gewebe dichter und feiner zu machen. Er passirt die genannten Stoffe durch eine Aetzkali- oder Aetznatronlauge von 35 bis 39° Beaumé, wascht dieselben in Wasser, dann in verdünnter Schwefelsäure, und zuletzt nochmals in Wasser aus. Die Faser soll sich durch diese Behandlung zusammenziehen, d. h. verkürzen und verdünnen, so dafs z. B. Gewebe nach Länge und Breite beträchtlich einlaufen; sie soll dabei an absoluter Festigkeit gewinnen und die Farben bei weitem besser annehmen. Der Grad dieser Wirkung verändere sich mit der Concentration der Laugen; ähnlich wie ätzende Alkalien wirke auch Schwefelsäure (von 48° B. bei 30° R.) und Chlorzinklösung (von 64° B. bei 52 bis 57° R.). — Leuchs und Comp. (2) reclamiren die Priorität vorstehender Entdeckung für Leykauf, behauptend, sie schon 1845 von diesem erhalten und in der Polytechnischen Zeitung ausgeboten zu haben. An der betreffenden Stelle (3) wird

(1) Aus Rep. Patent. Invent. 1851, 358 in Dingl. pol. J. CXXI, 438. Vgl. ferner den Ausz. aus dem Athenaeum in Chem. Gaz. 1851, 339; und die Notiz in J. pharm. [3] XX, 265; J. pr. Chem. LV, 40. — (2) Dingl. pol. J. CXXII, 318. — (3) Leuchs' polyt. Zeitung 1847, Nr. 4.

ein Geheimmittel zur Verfeinerung von Leinen und Baumwolle angeboten, wodurch diese Stoffe zugleich sattere Farben annehmen sollen. Ob dieses Mittel mit dem von Mercer identisch und ob es von Leykauf herrührt, ist aus jener Anzeige in keiner Weise zu ersehen.

Einweichen der Gewebe.

Das bei dem Bleichen der Anwendung von Lauge, Säure und Chlorkalk vorausgehende Auskochen der Baumwollstoffe ist umständlich, zeitraubend und kostet viel Brennstoff. Wie Bolley (1) wohl mit Recht glaubt, hat es lediglich den Zweck, die Benetzbarkeit der Baumwollfaser mit der sauren und bleichenden Flüssigkeit zu vermitteln, was Schwierigkeiten hat. Er findet, dafs die Faser von Essigsäure augenblicklich benetzt wird und sogleich darin untergeht; ähnlich, aber nicht so kräftig, bewirke das gewöhnlicher Essig. Bolley macht darauf aufmerksam, dafs dieser, oder saures Kleienwasser, das Auskochen in der Praxis mit Vortheil ersetzen dürfte.

Chlorbleiche.

Claussen (2) — indem er davon ausgeht, dafs bei dem üblichen Verfahren der Praxis, wobei die Waaren nacheinander durch Bäder von Bleichsalz und von verdünnten Säuren passiren, die Entwickelung von Chlor und gasförmigen Chlorverbindungen nichts Wesentliches, sondern etwas den Gewerben Schädliches und reiner Verlust sei — schlägt in einem patentirten Verfahren vor, an die Stelle der Säurebäder eine Lösung von einem Salz treten zu lassen, welches mit dem Bleichsalz doppelte Zersetzung eingehe und dadurch ein neues Bleichsalz mit einer anderen Base bilde, so dafs schliefslich das Chlor in der Bleichkufe verbleibe. Claussen scheint zu glauben, dafs der blofse Contact der Gewebe mit den Bleichstoffen die Bleichung bewirke. Welche Ansichten er sich über den Bleichprocefs gebildet hat, zeigt sich noch besser im zweiten Theil seines Patentes, wonach

(1) Schweiz. Gew.-Blatt 1851, Nr. 4; Dingl. pol. J. CXXII, 319. — (2) Chem. Gaz. 1851, 217; aus Mechan. Mag. Febr. 1851 in Dingl. pol. J. CXIX, 445.

aus Thier- und Pflanzenfaser gemischte Gespinnste zuerst mit Bleichsalzlösung imprägnirt, und in diesem Zustande mit schwefliger Säure behandelt werden sollen.

Färberei mit Blauholz.

Danneberger (1) theilt mit, dafs nach seiner 15jährigen Erfahrung in geraspeltem Zustande mit 40 bis 70 pC. Wasser angefeuchtetes und so 6 bis 8 Wochen aufbewahrtes Blauholz in der Färberei ebensoviel leistet und ebensoweit reicht, als ein gleiches Gewicht, selbst als eine um $\frac{1}{4}$ gröfsere Menge geraspeltes Blauholz des gewöhnlichen Trockenheitsgrades.

Rothbeize.

Calvert (2) weifst auf die Wichtigkeit hin, beim Rothfärben Beizen von bekannter und bestimmter Zusammensetzung zu haben, während diese in der Praxis nichts desto weniger schwanke. Er findet bei der Analyse von sogenanntem *Liqueur rouge*, wie er in Manchester fabricirt wird, in 4 verschiedenen Proben Zusammensetzungen, welche nachstehenden Formeln der darin gelösten Beizsalze entsprechen: 1) und 2) $Al_2O_3, SO_3 + 2\ C_4H_3O_3$; 3) $Al_2O_3, 2SO_3 + C_4H_3O_3 + NH_3SO_3HO$; 4) $Al_2O_3, SO_3 + 2C_4H_3O_3$. Eine gute Beize müsse beim Abdampfen basisches Salz fallen lassen und, dem Zeug imprägnirt, Essigsäure abgeben, welchen Bedingungen am besten das Salz 1) und 2) entspräche.

Galläpfel.

Buchner d. j. (3) hat die Analyse der chinesischen Galläpfel (vgl. Jahresber. f. 1849, 713; f. 1850, 693) wiederholt, um den Werth derselben mit dem der gewöhnlichen zu vergleichen. — Völlig trockene gepulverte chinesische Galläpfel, mehrmals aber nicht ganz vollständig mit Aetherweingeist ausgezogen, gaben 74,35 pC., nach Leconnet's Verfahren durch Maceration mit Aether behandelt 66,66 pC. Extract, letzteres von hellerer Farbe als das erstere. Dieselben Galläpfel gaben

(1) Aus Verhdl. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbfl. in Preufsen, 1851, 1. Liefg., in Dingl. pol. J. CXX, 451. — (2) Aus Bull. de la Soc. d'Encour. 1850, 344 in Pharm. Centr. 1851, 656. — (3) Repert. Pharm. [3] VII, 313; im Ausz. Dingl. pol. J. CXX, 367; Pharm. Centr. 1851, 526.

Galläpfel. im Verdrängungstrichter mit Aether 79,35 pC. Extract; davon waren 76,97 in Wasser löslich (Tannin) und 2,38 unlöslich (Fett und Harz). Dem mit Aether erschöpften Rückstand liefsen sich durch Alkohol noch 0,89 pC. eines noch adstringirend schmeckenden, in Wasser löslichen Extracts entziehen, welches etwas, meist aus Chlorkalium bestehende Asche enthielt. Der neue Rückstand gab endlich an Wasser 5,94 pC. ebenfalls noch adstringirend schmeckenden, gummiartigen, viel Asche mit vorherrschendem phosphors. Kali enthaltenden Extractivstoff ab, und hinterliefs 13,80 pC. in allen drei Flüssigkeiten unlösliche, stärkmehlhaltige, an Asche und phosphors. Magnesia reiche Substanz. — Die Art und Leichtigkeit, wie sich die aus den chinesischen Galläpfeln gewonnene Gerbsäure in Gallussäure verwandelt, beweist nach Buchner ihre Identität mit der Eichengerbsäure.

Trockene aleppische Galläpfel gaben an Aether im Verdrängungsapparat 77 pC. Extract, worin ungefähr so viel als bei den chinesischen Galläpfeln »chlorophyllartiges Fettharz«; sie gaben ferner an Aether-Weingeist 80,4 und an kaltes Wasser 86,5 pC. Extract ab.

Beide Arten Galläpfel sind sonach so ziemlich gleich reichhaltig und — gleiche Leichtigkeit der Bearbeitung vorausgesetzt — von einem Werth, der im umgekehrten Verhältnifs ihrer Preise steht.

Mineralogie.

Allgemeines.

Wegen Nachbildung krystallisirter Mineralien vgl. S. 12 ff., und wegen der Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform S. 17 ff.

Krystallisirt Hütten producte.

Nach F. Sandberger (1) sind bei den Hüttenprocessen im Nassauischen folgende krystallisirte Hüttenproducte beobachtet worden : 1) Graphit in ausgezeichnet schönen hexagonalen Tafeln in den Schlacken der Burger Eisenhütte bei Dillenburg; 2) haarförmiges, gestricktes und seltener in Octaëdern krystallisirtes metallisches Kupfer in den Höhlungen des Kupfersteins auf der Isabellenhütte bei Dillenburg; 3) Antimonnickel (NiSb) in langen hexagonalen Nadeln unter den Sublimationsproducten der Emser Hütte; 4) Bleiglanz in bunt angelaufenen, vollkommen spaltbaren Würfeln, mit treppenförmigen Flächen, beim Verhütten des Bleiglanzes auf den Werken zu Holzappel und zu Ems; 5) Cyanstickstofftitan (TiCy, $3\ Ti_3N$) fand sich nach der Campagne von 1850 im Bodenstein der Hohenreiner Hütte bei Lahnstein; 6) Glätte in schönen, glänzenden, glimmerartigen Krystallen, auf der Holzappeler und

(1) Jahrb. des nassauischen Vereins f. Naturk. 1851, 131.

Krystallisirte Hüttenproducte. der Emser Hütte; 7) die von F. Genth (1) entdeckte allotropische Modification des Nickeloxyds, in schwarzen metallglänzenden Octaëdern von 5,745 spec. Gewicht, im Garkupfer der Isabellenhütte bei Dillenburg; 8) Magneteisen in Octaëdern auf den Schlackenhalden der alten Seitzenhahner Eisenhütte; 9) Antimonoxyd-Kupferoxydul, 3 Cu_2O, SbO_3, Kupferglimmer der Hüttenleute, in kupferrothen oder messinggelben hexagonalen Tafeln im Dillenburger und Weyerer Garkupfer.

Bleigelb. Deutlich krystallisirtes Bleigelb, in tafelförmigen Combinationen von 0 P, ∞P, ∞P∞ mit allen Eigenschaften des natürlich vorkommenden, hat F. Hausmann auf einem Stück Ofenbruch aus einem Flammofen zu Bleiberg in Kärnthen gefunden; J. F. L. Hausmann (2) hat dasselbe untersucht.

Polymere Isomorphie. Th. Scheerer (3) hat, unterstützt von seinem Assistenten R. Richter und unter Anwendung vervollkommneter Methoden, namentlich zur schärferen Bestimmung des Kohlensäure- und Wassergehaltes, eine Reihe wasserhaltiger Magnesiasilicate analysirt, in der Absicht, seine Lehre vom polymeren Isomorphismus (4) einer strengen Prüfung zu unterwerfen. Die gewählten Mineralien sind zwar meistens nur undeutlich krystallisirt oder gänzlich formlos, allein Scheerer ist der Ansicht, dafs sich hieran ebensowohl, wie an scharf krystallisirten Verbindungen, die Isomorphie zweier oder mehrerer Basen (oder Säuren) erkennen lasse, wenn nämlich die Analyse das stöchiometrische Verhältnifs dieser Basen *weder als ein einfaches noch als ein constantes ergebe,* wohl aber stets zur gleichen chemischen Formel führe, wenn man beide Basen wie zwei isomorphe zusammenfasse.

(1) Inauguraldissertation über den Riechelsdorfer Kupferschieferhüttenprocefs von Dr. F. Genth, Marburg 1846. — (2) Nachrichten von der Göttinger Universität 1851, Nr. 16, 217; im Ausz. J. pr. Chem. LVI, 186; Jahrb. Min. 1852, 336; Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 224; Instit. 1852, 131. — (3) Pogg. Ann. LXXXIV, 321. 388. — (4) Vgl. diesen Bericht für 1847 u. 1848, 1147; f. 1850, 27.

Polymere Isomorphie.

Eine solche Bestätigung seiner Lehre sieht nun Scheerer in den Resultaten seiner Analysen, insofern dieselben alle zu den einfachen Formeln (RO), SiO_3; 3 (RO), 2 [SiO_3]; (RO), SiO_3 + 3 (RO), 2 [SiO_3] führen, worin (RO) bekanntlich eine Vertretung von 1 Aeq. MgO durch 3 Aeq. HO in wechselnden Mengen und [SiO_3] eine gleiche Vertretung von 2 SiO_3 durch 3 Al_2O_3 bedeutet. Scheerer denkt sich die Mineralien, bei denen solche Formeln zur Anwendung kommen, als Verbindungen zweier (oder mehrerer) stöchiometrischer Elemente a, b, c, welche sich aus der allgemeinen Formel ableiten lassen, und drückt durch den Beisatz (ma + nb + ...) zum allgemeinen Schema die Zusammensetzung des Minerals specieller aus. So läfst sich die Augitformel 3 (RO), 2 SiO_3 in die Elemente 3 RO, 2 SiO_3 = a; 2 RO, 2 SiO_3 + 3 HO = b; RO, 2 SiO_3 + 6 HO = c und folglich auch 2 SiO_3 + 9 HO zerlegen, und z. B. die Zusammensetzung des Talk-Diallags von Presnitz (vergl. diesen) durch die Formel 3 (MgO), 2 SiO_3 (3 a + 2 b) speciell ausdrücken. Nach Scheerer scheinen die stöchiometrischen Elemente nicht vollkommen gleiche Krystallform zu besitzen und sich nur in einfacheren Verhältnissen miteinander zu verbinden. (Vgl. Talk, Speckstein, Meerschaum, Neolith, Diopsid, Diallag, Tremolit, Asbest und Nephrit.)

Metalle. Gold.

A. Daubrée (1) hat in der Gegend von Metz Goldblättchen im Moselsande gefunden, allein in sehr geringer Quantität, nämlich durchschnittlich Ein Blättchen in 40 Kilogrammen. Nach seiner Angabe enthält der Rheinsand hundertmal so viel. — (Dafs die Bäche, welche sich bei Enkirch, Trarbach und Berncastel in die Mosel ergiefsen, Gold führen, ist bekannt.)

Nachträglich ist zu bemerken, dafs nach Diday (2) Gold in der Umgegend von Genua auf kleinen Gängen von Quarz in Talkschiefer vorkommt. Gautier fand in

(1) Bull. géol. [2] VIII, 347. — (2) Ann. min. [4] XVII, 535; im Ausz. Jahrb. Min. 1852, 865.

Gold. einer Probe desselben 75 pC. Gold, 16 pC. Silber und 9 pC. Kupfer und andere Metalle. — Drei Proben australischen Goldes analysirte A. D. Thomas (1). Es war in Form dünner Blättchen in Pseudomorphosen von Eisenoxyd (Hydrat) nach Eisenkies eingewachsen. Sein spec. Gewicht war nach dem Schmelzen = 18,83, und die eine Probe enthielt 3,58 pC., die andere 6,47 pC., die dritte 6,94 pC. Silber.

Kupfer. Das Vorkommen von gediegenem Kupfer zu Recsk in Ungarn (2) hat W. Haidinger (3) genauer beschrieben. Es findet sich in den oberen Teufen eines von eisenschüssigem Kalkstein, Laumontit und Steinmark erfüllten Ganges in Diorit.

Eisen. (Sideroferrit) In einem Stück s. g. versteinerten Holzes von dem Ansehen des Sumpferzes von einer schwimmenden Insel im Rålanger-See bei Katharinenholm in Småland hat J. F. Bahr (4), wie schon S. 358 kurz erwähnt, metallisches Eisen entdeckt. Dasselbe fand sich in der noch deutlich organische Structur zeigenden Masse in Form von kleinen Körnern, Blättchen und als Staub, gemengt mit Eisenoxydhydrat und organischen Theilen, von denen es sich gröfstentheils mittelst des Magnets trennen liefs. Die Körner waren ganz porös, liefsen sich etwas schmieden und zeigten in diesem Zustande ein spec. Gewicht = 6,625. Das der ungeschmiedeten Körner war = 6,248 bis 6,497.

Ein gehämmertes und polirtes Korn liefs nach dem Eintauchen in verdünnte Kupfervitriollösung eine aus sechskantigen Figuren zusammengesetzte netzartige Zeichnung wahrnehmen, ohne Aehnlichkeit mit den Widmannstetten'schen Figuren. — Nach der Behandlung mit sehr verdünnter Salpetersäure hinterliefs das vorher durch Auskochen mit

(1) Phil. Mag. [4] I, 261; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XII, 390 (hier Gold aus Californien). — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 700. — (3) Jahrb. der k. k. oestr. geol. Reichsanstalt 1850, 145. — (4) J. pr. Chem. LIV, 194, aus Oefversigt af Vetensk. Akad. Forhandl. 1851, Nr. 3, 100; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 106; J. pharm. [3] XXI, 233.

Kalilauge, Eintauchen in Schwefelsäure und Waschen gereinigte Eisen 19,84 pC. Rückstand, worin noch 7,47 pC. organischer Substanz enthalten waren. Nach dem Schmelzen mit Salpeter und kohlens. Kali gab derselbe die folgende Zusammensetzung :

Eisen. (Sideroferrit)

Fe_2O_3	NiO, CoO	MnO	SiO_3	PO_5	VO_3	Summe
94,46	0,73	Spur	0,61	3,15	1,40	100,35

Die Lösung enthielt :

FeO *)	NiO, CoO	CaO, MgO	Al_2O_3	SiO_3	PO_5	Summe
98,19	0,12	0,17	0,21	0,81	0,50	100,00

*) Aus dem Verlust bestimmt.

Bahr ist der gewifs vollkommen richtigen Ansicht, dafs dieses Eisen sich aus einem Eisensalze in Folge einer Reduction innerhalb der Holzzellen abgelagert habe. Er schlägt für dasselbe den Namen Sideroferrit vor, im Falle davon wiederholt gefunden würde.

Arsenide. Kobaltglanz.

E. Riegel (1) erhielt bei der Analyse des Kobaltglanzes von Tunaberg folgende Resultate :

As	S	Co	Fe	Cu	Pb	Summe
47,15	19,66	30,03	2,56	0,01	0,59	100,00

Plakodin.

Schnabel (2) hat es als wahrscheinlich hingestellt, dafs die von Breithaupt mit dem Namen *Plakodin* bezeichnete Substanz kein Mineral, sondern ein Hüttenproduct sei. Sie war auf dem Blaufarbenwerk zu Horst an der Ruhr von einem Beamten des Werks angeblich unter Kobalterzen von der Grube Jungfer bei Müsen neben Nickelglanz auf Eisenspath aufsitzend gefunden worden. Bei genauester Nachforschung konnte Schnabel in Müsen keinen Plakodin finden, und was er unter dieser Bezeichnung von der dortigen Bergbehörde erhielt, war Nickelarsenikglanz (3). Dagegen gab eine vor etwa 10 Jahren zu Horst gefallene Nickelspeise eine derjenigen des Plakodins sehr ähnliche Zusammensetzung (4). G. Rose (5),

(1) Jahrb. pr. Pharm. XXIII, 350. — (2) Pogg. Ann. LXXXIV, 585; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 90. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 720. — (4) Dieselbe ergab 20,94 pC. Ni, 35,82 Co, 0,67 Cu, 4,47 S, 38,60 As, Spur Fe. — (5) Pogg. Ann. LXXXIV, 589.

Plakodin. der den Plakodin bei Breithaupt gesehen, fand denselben der von Wöhler beschriebenen Nickelspeise höchst ähnlich und hält ihn ebenfalls für ein Hüttenproduct. Breithaupt und Plattner sollen nach Schnabel jetzt selbst die Existenz des Minerals Plakodin bezweifeln.

Nickelglanz. Schnabel (1) analysirte derben Nickelglanz von der Grube Mercur bei Ems. — Das Mineral enthielt Schwefelkies und Kupferkies eingesprengt und war stellenweise zersetzt.

Ni	Co	Fe	Cu	As	S	Summe
35,27	2,23	4,97	2,75	38,92	17,82	101,96

Sulfuride. Dimorphin. Als Dimorphin bezeichnete A. Scacchi (2) ein neues, dem rhombischen Krystallsysteme angehöriges Schwefelsilber, welches nach zwei verschiedenen Typen (Krystallreihen) krystallisiren soll.

Zinkblende. (Cleiophan; Cramerit.) T. H. Henry (3) hat nachgewiesen, dafs ein von Nuttal Cleiophan und von anderen Mineralogen Cramerit genanntes, durchsichtiges, farbloses Mineral von Franklin in New-Jersey Zinkblende von bis dahin nicht beobachteter Reinheit ist. Das spec. Gewicht fand derselbe = 4,063, und die Analyse gab 67,46 pC. Zink und 32,22 pC. Schwefel. — Eine in Talk eingewachsene, stahlgraue bis eisenschwarze, metallglänzende, krystallisirte Zinkblende von Joachimsthal fand W. Mayer (4) wie folgt zusammengesetzt :

Zn	Fe	Cu	Mn	Bi	S	Summe
52,10	8,15	4,65	2,50	Spur	32,29	99,69

(Marasmolit.) Ein von C. N. Shepard (5) mit dem Namen Marasmolit bezeichnetes Mineral von Middletown ist nach J. D.

(1) Verhdl. d. Ver. d. preufs. Rheinl. Jahrg. VIII, 307. — (2) A. Scacchi, Memorie sulla Campania, Neapel 1849, 119; im Ausz. Compt. rend. XXXI, 263; Jahrb. Min. 1851, 589; Pogg. Ann. Ergänzungsbd. III, 178. — (3) Phil. Mag. [4] I, 23; im Ausz. J. pr. Chem. LII, 297; Pharm. Centr. 1851, 301; Sill. Am. J. [2] XII, 221. — (4) Jahrb. Min. 1851, 675. — (5) Proc. Am. Assoc., 4. Meeting at New-Haven, 315.

Dana (1) nichts anderes, als theilweise zersetzte Zinkblende.

Hauerit.

Nach Haidinger (2) krystallisirt der Hauerit (3) gewöhnlich in Form von Octaëdern; es kommen aber in Combination mit demselben auch noch die Formen $\infty O \infty$, ∞O, $\frac{\infty O 2}{2}$ und $\left[\frac{\frac{1}{2} O \frac{1}{2}}{2}\right]$ vor.

Zinnober.

Nach Forbes (4) liegt die Zinnobergrube von Neu-Almaden in Californien nahe bei Santa Clara an der Küste, unweit von San Francisco, und es wird dorten das Quecksilber durch Destillation des Zinnobers aus grofsen eisernen Retorten und auch in Oefen aus Backsteinen gewonnen, in welchen der Zinnober mit Holz geschichtet wird. Auf letztere Weise gewinnt man 30 bis 45 pC. vom Gewichte des Erzes an Quecksilber. Im November 1850 gewann man 127500 Pfund. An A. W. Hofmann in London gesandte Proben Californischen Zinnobers von prachtvoll rother Farbe waren von Quarzadern durchzogen und schienen unvollkommen von einer hellbraunen Erde gereinigt zu sein. Ihr spec. Gewicht war = 4,410. A. Bealey analysirte sowohl diesen Zinnober (I), als auch solchen von Almaden (II), Moschel-Landsberg (III) und von Wolfstein (IV).

	Hg	S	Fe	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	Summe
I.	69,90	11,29	1,23	1,40	0,49	0,61	14,41	99,33
II.*)	37,79	16,22	10,36	—	—		35,12	99,49
III.	66,86	11,48					17,09	
IV.	18,00						73,31	

*) = 43,83 HgS, 19,08 FeS_2 und 2,08 Fe_2O_3.

J. Schabus (5) hat die in den Mineraliensammlungen der geologischen Reichsanstalt, des Josephinums und der Universität in Wien, sowie die im Hof-Mineralienkabinet befindlichen Zinnoberkrystalle einer genauen krystallogra-

(1) Sill. Am. J. [2] XII, 210; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 167. — (2) Jahrb. der k. k. geolog. Reichsanstalt 1850, 156. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1157. — (4) Chem. Soc. Qu. J. IV, 180; J. pr. Chem. LV, 234; Pharm. Centr. 1852, 165; vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1158. — (5) Wien. Acad. Ber. VI, 63 (1851, Januar).

Zinnober. phischen Untersuchung unterworfen, und daran aufser den von Hauy und von Levy beschriebenen und von ihm genauer bestimmten Formen viele neue gefunden. Unter Zugrundelegung eines zwar nicht häufig vorkommenden, aber sehr gut spiegelnden Rhomboëders, dessen Neigung zu der Endfläche wiederholte Messungen = 127° 5′ 45″ ergaben und dessen Polkanten hiernach = 92° 37′ 6″ sind, bezeichnet Schabus die von Hauy bestimmten Formen wie folgt : o = 0 R; u = $-\frac{1}{2}$ R; z = $-\frac{2}{3}$ R; k = $-\frac{4}{5}$ R; r = − R; P = − 2 R; l = ∞ R, und die aufser den vorigen von Levy aufgezählten mit $\frac{16}{9}$ R; 2 R; 4 R und − 8 R. — Die von Schabus neu gefundenen Formen sind : $-\frac{1}{8}$ R; $\frac{1}{4}$ R; $-\frac{1}{4}$ R; $\frac{1}{8}$ R; $-\frac{3}{8}$ R; $\frac{2}{5}$ R; $-\frac{3}{5}$ R; $\frac{1}{2}$ R; $\frac{3}{5}$ R; R; $-\frac{5}{4}$ R; $-\frac{4}{3}$ R; $-\frac{16}{9}$ R; $-\frac{32}{9}$ R; − 4 R; $-\frac{9}{2}$ R; $-\frac{16}{3}$ R; 2 P 2; 6 P 2 und $\frac{1}{2}$ R^3. — An den sehr flächenreichen Krystallen herrschen die Formen − 2 R; ∞ R; $-\frac{2}{3}$ R; $-\frac{4}{5}$ R meistens vor. Die wichtigsten Winkel sind folgende : − 2 R = 71° 47′ 10″; $-\frac{2}{3}$ R = 110° 7′ 44″; $-\frac{4}{5}$ R = 101° 56′ 30″, alle in der Polkante gemessen.

In der Gegend von Balagne, auf dem Gebiete der Gemeinde Occhiata im Canton von Belgodère in Corsika, hat man ein reiches Vorkommen von fast reinem Zinnober entdeckt. Proben, in der *École des mines* in Paris ausgeführt, ergaben 80 pC. Quecksilber (1).

Schwefelkies. (Ballesterosit.) Einen Zink und etwas Zinn haltenden Schwefelkies von 4,75 bis 4,90 spec. Gewicht haben W. Schulz und A. Paillette (2) Ballesterosit genannt.

Buntkupfererz. D. Forbes (3) fand die Zusammensetzung eines derben Buntkupfererzes von 4,432 spec. Gewicht von der Grube Gustav in Jemtland wie folgt :

S	Cu	Fe	Mn	SiO_3	Summe
24,49	59,71	11,12	Spur	3,83	99,15

(1) J. pharm. [3] XIX, 216; Sill. Am. J. [2] XII, 390. — (2) Jahrb. Miner. 1851, 350, aus Bull. géolog. [2] VII, 21. — (3) Edinb. Phil. J. L, 278; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 450.

Buntkupfererz.

Nach Abzug der Kieselsäure führen diese Zahlen zu der Formel : $5\,Cu_2S + Fe_2S_3$, oder : $3\,Cu_2S + Fe_2S_3 + 2\,Cu_2S$. Wegen der abweichenden Resultate, welche bekanntlich die Analysen anderer Buntkupfererze gegeben haben, betrachtet Forbes diese als Verbindungen von der Form $n\,Cu_2S + m\,CuS$, worin das Kupfer zum Theil durch Eisen ersetzt wäre. Seiner Ansicht nach gäbe es drei Varietäten von Buntkupfererz, nämlich $2\,Cu_2S + CuS$; $Cu_2S + CuS$ und $Cu_2S + 2\,CuS$. Zu der ersteren gehöre das Buntkupfererz von Killarney in Irland; zur zweiten das obige, sowie die von Bodemann, Hisinger und Plattner analysirten; und zur letzten das von Plattner analysirte krystallisirte Buntkupfererz, sowie auch Plattner's Digenit, welcher Buntkupfererz ohne Gehalt an Eisen sei.

(Digenit.)

Kupferkies.

D. Forbes (1) analysirte auch derben Kupferkies von 4,185 spec. Gewicht von demselben Fundorte, wie obiges Buntkupfererz. Die Analyse gab :

S	Cu	Fe	Mn	SiO_3	Summe
33,88	32,65	32,77	Spur	0,32	99,62

was der Formel $Cu_2S + Fe_2S_3$ entspricht. Auch hier glaubt Forbes das Eisen als isomorphen Vertreter des Kupfers betrachten zu sollen.

Kupfer Sulfantimoniat.

F. Field (2) hat ein neues, nach der Farbe des Strichs vielleicht zur Familie der Blenden gehöriges Mineral analysirt, welches nach Domeyko in grofser Menge zusammen mit Fahlerz, Eisenkies und Zinkblende auf der Grube Altar etwa 40 Meilen von Copiapo in Chile in Quarz eingewachsen vorkommt und öfters ansehnliche Quantitäten gediegenen Goldes einschliefst. — Im äufseren Ansehen gleicht es dem Fahlerz, ist aber weich, fühlt sich fettig an, besitzt eine tief grünlichgraue, in's Rothe spielende Farbe, und giebt

(1) Edinb. Phil. J. L, 285; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 450. — (2) Chem. Soc. Qu. J. IV, 232; im Ausz. Chem. Gaz. 1851, 476; Pharm. Centr. 1852, 92; J. pr. Chem. LV, 312.

Kupfer-Sulfantimoniat.

einen stark rothen Strich, gleich dem des Rothkupfererzes. Die Analyse gab die neben I stehenden Resultate :

	Sb	As	S	Cu	Zn	Fe	Ag	Summe
I.	20,28	3,91	30,35	36,72	7,26	1,28	0,07	99,82 *)
II.	20,06	3,89	29,86	39,48	6,76	—	—	100,00

*) nebst 0,008 pC. Gold.

Field hat aus seiner Analyse keine Formel berechnet. Da sich der Schwefel der basischen Schwefelmetalle zu dem der sauern wie 13,52 : 16,75 = 4 : 5 verhält, so ist das Mineral ein dem Enargit (1) verwandtes Sulfantimoniat und Sulfarseniat von Kupfer und Zink, entsprechend der Formel 4 (Cu_2S, ZnS, FeS, AgS) + (SbS_3, AsS_3), oder annähernd der Formel 2 (4 Cu_2S, SbS_3) + 4 ZnS, (AsS_3, SbS_3), welcher letzteren die neben II stehende procentische Zusammensetzung entspricht. Wollte man das Mineral als ein Fahlerz betrachten, so hätte die Analyse einen bedeutenden Ueberschufs an Schwefel gegeben, selbst wenn man dabei das Kupfer als CuS berechnete.

Wasserfreie Oxyde. Brookit. (Eumanit.)

C. U. Shepard (2) fand im Albit von Chesterfield in Massachusetts ein schwärzlich-braunes, mit tief rother Farbe durchscheinendes Mineral von Härte 6, welches er für isomorph mit Topas hielt und Eumanit nannte; J. D. Dana (3) zeigte aber, dafs dasselbe identisch mit Brookit ist. Shepard und Dana haben es gemessen und letzterer bestimmte daran folgende zum Theil neue Formen : $\infty\breve{P}\frac{3}{2}$, $\infty\breve{P}3$, $\infty\breve{P}2$ (= m Lévy's), $\infty\breve{P}\infty$, $\infty\bar{P}\infty$, $\frac{4}{3}\bar{P}\infty$ (e $\frac{4}{3}$), $2\breve{P}\frac{3}{2}$, $2\breve{P}\frac{3}{2}$ und $\breve{P}\frac{3}{2}$, wobei Levy's Pyramide e^3 mit der Hauptaxe = 0,5558, der Makrodiagonale = 1 und der Brachydiagonale = 0,5957 als Grundform angenommen wurde. Dana's Messungen ergaben $\infty\bar{P}\infty$: $\infty\breve{P}2$ = 130° bis 130° 30′, $\infty\bar{P}\infty$: $\infty\breve{P}3$ = 118° 26′, $\infty\breve{P}\frac{3}{2}$: $2\breve{P}\frac{3}{2}$ = 140° 2′, $\infty\breve{P}\frac{3}{2}$: $\breve{P}\frac{3}{2}$ = 119° 30′, $\frac{4}{3}\bar{P}\infty$ = 77° 49′ und $2\breve{P}\frac{3}{2}$ = 150° 12′, letztere beide im makro-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 701. — (2) Sill. Am. J. [2] XII, 211, aus Proc. Americ. Assoc., 4. Meeting at New-Haven, 317; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 168. — (3) Sill. Am. J. [2] XII, 397.

diagonalen Hauptschnitt. Shepard beobachtete noch ein gegen ∞ P̄ ∞ unter 127° 40′ geneigtes Doma m P̄ ∞ (⅔ P̄ ∞ oder P̄ ∞ ?) und eine die brachydiagonalen Polkanten von 2 P̆ 3/2 zuschärfende Pyramide.

Ilmenit. E. E. Schmid (1) erhielt bei der Analyse eines dunkelbraunen, schwach magnetischen Ilmenitkrystalles von Miask von 4,85 bis 4,89 spec. Gew. 28,5 pC. Titanoxyd, 70,7 Eisenoxyd und 0,7 Manganoxyd.

Eisenglanz. An Eisenglanz aus der Polewsky'schen Grube im Katharinenburger Bergrevier am Ural, wo derselbe in grofsen, scharf ausgebildeten, flächenreichen Krystallen vorkommt, hat N. Kokscharow (2) ein neues Scalenoëder gefunden. Dasselbe stumpft die Combinationskanten zwischen R und — ½ R ab, und ist gegen letztere Form unter 167° 53′ 42″ geneigt. Der Winkel der längeren Endkanten ist = 130° 24′ 45″, und derjenige der kürzeren Endkanten = 155°48′, wonach dessen Bezeichnung = ⅓ R^3 ist. — Den Endkantenwinkel von R fand Kokscharow übereinstimmend mit Naumann = 86°.

Quarz. G. Rose (3) hat eine neue Zwillingsbildung des Quarzes beschrieben, welche von Weifs auf einer Quarzdruse aus dem Serpentin von Reichenstein gefunden wurde. Vier Individuen von der Form ∞ P . R . — R sind so mit einander verwachsen, dafs sich ihre Hauptaxen unter Winkeln von 103° 34′ schneiden und die Flächen R eines Krystalls mit je einer gleichen Fläche eines andern, mit ihm am entgegengesetzten Ende verwachsenen Krystalls in eine Ebene fallen. Die Zusammensetzungsfläche ist einer auf diese Rhomboëderflächen senkrechten Ebene parallel, und die freien Enden der Krystalle liegen ähnlich wie die Ecken eines Tetraëders.

(1) Pogg. Ann. LXXXIV, 498; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 92. — (2) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. III, 320. — (3) Berl. Acad. Ber. 1851, 171; im Ausz. Pogg. Ann. LXXXIII, 461; J. pr. Chem. LIII, 146; Pharm. Centr. 1851, 944; Jahrb. Miner. 1851, 604; Instit. 1851, 365; Sill. Am. J. [2] XII, 215.

Antimonoxyd.

Sénarmont (1) hat die interessante Mittheilung gemacht, dafs das bisher im Mineralreich so sparsam vorgekommene Antimonoxyd in der Provinz Constantine in grofser Menge aufgefunden worden ist, und zwar nicht allein in der bekannten rhombischen Form als Antimonblüthe, sondern auch in regulären Octaëdern, welche man bisher nur künstlich dargestellt kannte. Das rhombische Antimonoxyd findet sich nördlich von Ain-el-Bebbuch gangartig in Thonmergel, in welchem man in geringer Tiefe giftige Thermalwasser antrifft, aus denen sich das Antimonoxyd abgesetzt haben soll. Das octaëdrische Antimonoxyd findet sich nordwestlich davon am Qued-Hamimim ebenfalls in einem mergeligen Gestein in Form von dichten, glasartigen, körnigen oder körnig-blätterigen Massen von dem Ansehen des Weifsbleierzes, deren Höhlungen öfters Krystalle von einem Centimeter Durchmesser enthalten. Diese sind undeutlich parallel den Octaëderflächen spaltbar, von unebenem, öfters etwas blätterigem Bruch, leicht durch Kalkspath ritzbar, durchsichtig, stark lichtbrechend und von lebhaftem fettartigem Diamantglanz. Ihr spec. Gew. ist = 5,22 bis 5,30. Die Krystalle, so wie das dichte weifse Mineral sind nach Rivot's Untersuchung vollkommen reines Antimonoxyd; die gelblichen Varietäten aber enthalten bis zu 3 pC. Thon beigemengt. Nach den amtlichen Berichten des Ingenieurs Dubocq (2) haben die Gruben seit dem März 1850 bereits 1541 metrische Centner Antimonoxyd geliefert. Man versuchte es als Anstrichfarbe statt Bleiweifs anzuwenden.

Wasserhaltige Oxyde. Opal.

G. Bischof (3) analysirte I braunen glänzenden Opal aus Trachyt von der Rosenau im Siebengebirge; II eine den vorigen umgebende, scharf abgegrenzte, hellgelbliche, matte Opalrinde, und III gelben Opal von gleichem Fund-

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXI, 504; im Ausz. Compt. rend. XXXII, 174; Instit. 1851, 51; Arch. phys. nat. XVI, 239; Pharm. Centr. 1851, 689; Sill. Am. J. [2] XII, 208. — (2) Ann. min. [4] XX, 105. — (3) G. Bischof's Lehrb. der chem. u. phys. Geologie II, 1237.

orte. Die Resultate der Analysen sind nach Abzug von 5,11 oder 5,60 Glühverlust bei I a und b, und von 6,77 oder 5,95 Glühverlust bei II a und b auf 100 Theile berechnet :

Opal.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	Summe
I a.	96,12	0,50	3,30	Spur	0,08	„	100,00
b.	96,05	3,49		„	0,40	0,06	100,00
II a.	94,49	0,60	4,85	Spur	0,60	„	100,00
b.	94,67	5,26		„	0,02	0,05	100,00
III.	95,55	4,37		„	„	„	99,92

Gibbsit.

B. Silliman d. j. (1) hat den Gibbsit von Richmond wiederholt und zwar mit molybdäns. Ammoniak auf Phosphorsäure geprüft, ohne eine Spur davon in irgend einem der geprüften Handstücke finden zu können.

Diaspor.

Nach C. U. Shepard (2) findet sich Diaspor auf einem Flufsspathgang zusammen mit Topas zu Trumbull in Connecticut. Er erscheint in Gestalt dünner sechsseitiger Tafeln durch Vorherrschen der Flächen $\infty \breve{P} \infty$. Die Messung ergab $\infty P = 130^\circ 30'$, $P = 152^\circ 30'$ (beide im brachydiagonalen Hauptschnitt), $\infty P : P = 125^\circ$ und $P : \infty \breve{P} \infty = 104^\circ 30'$. – Die Härte bestimmte Shepard = 7 bis 7,5 und das spec. Gewicht = 3,29. Eine Analyse gab 84,9 pC. Thonerde und 15,1 pC. Wasser (3).

Bohnerz.

Bei der Analyse eines Bohnerzes vom Thurnberge bei Durlach erhielt E. Riegel (4) folgende Resultate :

Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_3	HO	Summe
55,30	12,80	22,73	8,50	99,33

nebst Spuren von Kalk.

Gelbeisenstein. (Xanthosiderit.)

Unter der Bezeichnung Xanthosiderit hat E. E. Schmid (5) einen durch Seidenglanz und hellere Farbe ausgezeichneten Brauneisenstein aus dem Porphyr des Lindenbergs bei Ilmenau beschrieben. Derselbe besteht aus

(1) Sill. Am. J. [2] XI, 121; vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1216; f. 1849, 775. — (2) Sill. Am. J. [2] XII, 215, aus Proc. Am. Assoc., 4. Meeting at New-Haven, 319. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 708. — (4) Jahrb. pr. Pharm. XXIII, 346. — (5) Pogg. Ann. LXXXIV, 495; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 91.

Gelbeisenstein. (Xanthosiderit.) feinen, concentrisch-strahlig verbundenen, leicht zerreiblichen Nadeln von goldig-gelbbrauner bis braunrother Farbe und von Härte 2,5. Die hellere Varietät (I) besitzt Seidenglanz, die dunkele (II) schwachen Fettglanz. Bei 103 bis 105° getrocknet verlor erstere 3,8 pC., letztere 4 pC. hygroscopisches Wasser. Die Analyse gab :

	Fe_2O_3	Mn_2O_3	Al_2O_3	SiO_3	HO	Summe
I.	74,96	1,82	1,32	2,51	15,67	96,28
II.	75,00	1,33	1,51	5,02	14,10	96,96

Der Verlust bei diesen Analysen rührt von nicht bestimmtem Kalk- und Magnesia-Carbonat, von Alkalien, Antimon und Blei her. — In der gelben Varietät verhält sich der Sauerstoff des Eisenoxyds zu dem des Wassers = 3 : 1,85 und in der dunkeln = 3 : 1,67, wefshalb Schmid wenigstens die erstere als ein neues Eisenoxydhydrat $Fe_2O_3 + 2HO$ betrachtet, indem er der Ansicht ist, dafs beim Trocknen auch ein Theil des Hydratwassers hinweggegangen sei. (Es ist hierbei zu erinnern, dafs schon Hausmann (1) dieses Hydrat als besondere Mineralspecies unter der Bezeichnung Gelbeisenstein vom Brauneisenstein unterschied.)

Stiblith? Ein nicht näher beschriebenes krystallinisches Mineral aus der Umgegend von Constantine fand E. Cumenge (2) wie folgt zusammengesetzt :

Sb	O	Fe_2O_3	Thon	HO	Summe
62	17	1	3	15	98

Cumenge berechnete hieraus die Formel 3 SbO_5 + 2 SbO_3 + 15 HO, jedoch entsprechen die Resultate der Analyse genauer der Formel 2 SbO_5 + SbO_3 + 10 HO, wobei aber noch etwas Wasser zur Berechnung von Eisenoxydhydrat und für den Thon in Abzug zu bringen ist.

Vanadinocker (Vanadinsäure). Auf den bekannten grofsen Massen gediegenen Kupfers von der Cliff-mine am Obersee fand J. E. Teschemacher (3) zwischen den das Kupfer überziehenden Quarzrinden ein gelbliches erdiges Pulver, welches sich bei der

(1) Hausmann's Handb. d. Min. 2. Aufl., II, 374. — (2) Ann. min. [4] XX, 81. — (3) Sill. Am. J. [2] XI, 233; im Ausz. Keller und Tiedemann's Nordamerik. Monatsber. II; Pharm. Centr. 1852, 73.

Untersuchung als Vanadinsäure erwies. — In Verbindung mit Kieselsäure fand er Vanadin auch in einer chocoladefarbigen Erde von Isle Royale.

Manganate. Psilomelan.

J. F. Bahr (1) analysirte einen warzenförmigen, schwärzlich bleigrauen, auf dem Bruche etwas glänzenden Psilomelan von Härte 5,5 und 4,254 spec. Gewicht von Skidberg.

MnO, Mn_2O_3	BaO	CaO	MgO	KO	CoO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_3	Glühverlust	Summe
66,61	15,34	0,58	028	0,28	0,02	2,69	0,74	0,91	12,07	99,52

Aluminate. Chrysoberyll.

Die S. 13 dieses Berichts bereits erwähnten, von Ebelmen künstlich dargestellten Krystalle von Cymophan (Chrysoberyll) stellten Combinationen der Formen $\infty \breve{P} \infty$, $\infty \bar{P} \infty$, ∞P und $\breve{P} \infty$ dar. Bei deren Messung fand Ebelmen $\breve{P} \infty = 120^0$; $\breve{P} \infty : \infty \breve{P} \infty = 120^0$; $\infty \breve{P} \infty : \infty \bar{P} \infty = 90^0$ und $\infty P : \infty \bar{P} \infty = 154^0\ 55'$, woraus sich $\infty P = 129^0\ 50'$ und $50^0\ 10'$ ergiebt. (Bekanntlich fand Mohs $119^0\ 46'$ für $\breve{P} \infty$ und $129^0\ 35'$ für ∞P.) Unter den künstlich dargestellten Krystallen befanden sich auch Zwillinge nach $\breve{P} \infty$.

Aluminate mit Hydraten. Houghit.

S. W. Johnson (2) hat ein von C. U. Shepard (3) beschriebenes, und zu Ehren des Entdeckers Dr. F. B. Hough in Sommerville Houghit genanntes Mineral untersucht. Dasselbe findet sich nahe bei dem Dorfe Sommerville, unweit Oxbow, St. Laurence-County, New-York, in weifsem krystallinischem Kalk und Dolomit eingewachsen, in Begleitung von Skapolith, Glimmer, Spinell und Serpentin in Form von milchweifsen Knöllchen, oder in Octaëdern mit traubiger Oberfläche und bläulich-grauem oder röthlichweifsem, halbdurchsichtigem, schwach perlmutterartig schimmerndem Kern von 2,02 bis 2,175 spec. Gewicht und Härte 2,5. — Oefters besteht der Kern aus Spinell. — In Chlor-

(1) J. pr. Chem. LIII, 312; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 824. — (2) Sill. Am. J. [2] XII, 361; im Ausz. J. pr. Chem. LV, 123. — (3) Sill. Am. J. [2] XII, 210, aus Proc. Am. Assoc., 4. Meeting at New-Haven, 314; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 166.

Hougit. wasserstoffsäure löst sich das Mineral sowohl vor als nach dem Glühen auf, wobei der äufsere milchweifse Theil aufbraust und Beimengungen von Spinell und Glimmer zurückbleiben. Nach Abzug von 15,19 pC. der letzteren gab die Analyse :

Al_2O_3	MgO	HO	CO_2	SiO_3	Summe
23,86	43,83	26,45	5,83	Spur	99,97

Johnson ist geneigt, das Mineral zwar für ein Zersetzungsproduct des Spinells, aber doch als eine wahre Species anzusehen, in welcher 5 Aeq. Magnesia mit 1 Aeq. Thonerde verbunden seien; J. D. Dana (1) erklärt dasselbe für eine Pseudomorphose des Spinells und glaubt, dafs es im reinen Zustande (ohne Kohlensäure) identisch mit Hermann's Völcknerit (2) sein dürfe. (Nach Abzug von 5,35 pC. Magnesia zur Bildung von Magnesit berechnet sich aus obiger Analyse die Formel Al_2O_3, MgO + 3 (MgO, 2 HO), während die Analyse des Völcknerits auf gleiche Weise berechnet auf 1 Aeq. Thonerde 5 Aeq. Magnesia und 14 Aeq. Wasser giebt.)

Künstliche Silicate. Schlacken. C. Schnabel (3) analysirte krystallisirte Hohofenschlacke von der Sayner Hütte. Sie stellte hexagonale Tafeln oder Prismen von gelblicher oder lauchgrüner Farbe dar, von 2,89 spec. Gewicht und Härte 6,5. Beim Glühen verlor sie 0,2 pC. an Gewicht, ohne sich im Uebrigen zu verändern, und von Säuren wurde sie vollständig zersetzt.

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	FeO	MnO	MgO	CaS	HO	Alkali und Verlust	Summe
I.	48,20	8,41	37,67	0,97	2,23	0,74	0,83	0,20	0,75	100,00
II.	48,87	7,93	38,12	0,91	3,26	0,40		0,51		100,00

(I gelbe, II grüne Krystalle.) Schnabel berechnete hieraus die Formel 3 (3 RO, 2 SiO_3) + Al_2O_3, SiO_3 und hob hervor, dafs bis jetzt noch kein Mineral von der Zusammensetzung dieser Schlacke vorgekommen sei.

(1) Sill. Am. J. [2] XII, 365. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1166. — (3) Pogg. Ann. LXXXIV, 158; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 948.

Diopsid.

J. F. L. Hausmann (1) hat seine schon früher (2) gegebene Beschreibung einer krystallisirten Schlacke aus dem Eisen-Hohofen von Gammelbo in Westmanland vervollständigt. Dieselbe stellt ein lockeres Aggregat kleiner perlgrauer oder grünlicher Krystalle dar, von Härte 6 und 3,127 spec. Gewicht, welche hinsichtlich ihrer Krystallform und ihrer chemischen Zusammensetzung sehr nahe mit dem Diopsid übereinstimmen. Die Krystalle sind Combinationen von ∞ P 2, (∞ P ∞), — P. Eine schon früher von Koch vorgenommene Messung der Winkel ergab ∞ P 2 = 123° 54′ 58″ im klinodiagonalen Hauptschnitt, und ∞ P 2 : (∞ P ∞) = 118° 2′ 31″. — Das Resultat einer von Uhrlaub in Wöhler's Laboratorium ausgeführten Analyse ist folgendes :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	MnO	NaO	KO	Summe
54,69	1,53	23,56	15,37	0,07	1,66	1,93	1,15	99,96

Hausmann berechnete hieraus die Formel 3RO, $2SiO_3$ und hob die Bedeutung hervor, welche das früher noch nicht am Pyroxen beobachtete Prisma ∞ P 2 für das Verhältnifs des Pyroxens zur Hornblende hat.

Eisenchrysolith.

Grandjean (3) fand bei der Untersuchung der Nisterthaler Schlackenhalden scharf ausgebildete grünlich-gelbe Krystalle von Eisenchrysolith. Sie stellen Combinationen von ∞ P, ∞ $\check{P}$ ∞ und 2 $\check{P}$ ∞ dar.

Augit.

Auf den Schlacken der englischen Gesellschaft zu Nanzenbach bei Dillenburg fand F. Sandberger (4) schwarzgraue Krystalle von der Form und nach einer von Rammelsberg ausgeführten Analyse auch von der Zusammensetzung des Augits.

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	CuO	Summe
47,54	3,90	28,98	15,59	3,26	0,73	100,00

(1) Nachrichten der Göttinger Gesellschaft der Wissenschaften 1851, 217; J. pr. Chem. LVI, 186; Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 220; Jahrb. Miner. 1852, 334; Instit. 1852, 131. — (2) Comment. Soc. Reg. scient. Goetting. recent. IV, 85. — (3) Jahrb. des Vereins f. Naturkunde im Herzogthume Nassau 1851, 135. — (4) Daselbst 136.

Chytophyllit.

Hausmann's Chytophyllit (1) kommt nach Sandberger in den Schlacken der Schelder und der Hohenreiner Hütte im Nassauischen, sowie der Concordia-Hütte bei Bendorf unweit Coblenz vor. Auf den Schlacken der Hohenreiner Hütte kommt nach F. Sandberger auch Koch's Kieselschmelz vor.

Kieselschmelz.

Wasserfreie Silicate mit Basen RO. Zirkon.

A. Daubrée (2) hat beim Waschen von Granitsand von Andlau und von Barr in den Vogesen, sowie im Sande der Mosel aus der Gegend von Metz kleine Zirkonkrystalle gefunden, und schliefst daraus, dafs der Zirkon in den Graniten und Syeniten der Vogesen sehr verbreitet sei.

Nach T. S. Hunt (3) kommt Zirkon in bis zu 1 Zoll langen und ½ Zoll dicken bräunlich-rothen Krystallen in Menge zu Grenville in Canada in Begleitung von Kalkspath, Tafelspath, Sphen, Augit und Graphit vor. — Das spec. Gewicht fand Hunt = 4,602 bis 4,625. Die Analyse gab 33,7 pC. Kieselsäure und 67,3 pC. Zirkonerde, welche eine Spur Eisenoxyd enthielt.

Rhodonit. (Pajsbergit.)

L. J. Igelström (4) analysirte rosenrothen durchscheinenden krystallisirten Rhodonit von Pajsberg's Eisengrube im Kirchspiel Filipstadt in Schweden. Das spec. Gewicht fand er = 3,63.

SiO_2	MnO	FeO	CaO	MgO	Summe
46,46	41,88	3,31	8,13	0,91	100,69

Der Sauerstoff von RO verhält sich zu dem der Kieselsäure = 3 : 5,76, also nahe = 3 : 6, wie es die Augitformel 3 RO, 2 SiO_3 fordert; Igelström glaubte aber das Mineral als besondere Mineralspecies betrachten zu sollen, da sich der Sauerstoff von FeO : CaO : MnO nahe = 1 : 3 : 12 verhält, und nannte dasselbe Pajsbergit.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 710. — (2) Bull. géol. [2] VIII, 346. — (3) Phil. Mag. [4] I, 328; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XII, 214; Pharm. Centr. 1851, 692. — (4) J. pr. Chem. LIV, 190, aus Oefversigt af Vetensk. Akad. Förhandl. 1851, Nr. 5, 143.

Diopsid.

Einen Diopsid von der Grube Reicher Trost bei Reichenstein in Schlesien hat R. Richter (1) unter Scheerer's Leitung analysirt.

SiO_3	Al_2O_3	MgO	CaO	FeO	HO	Summe
54,50	1,10	18,96	21,41	3,00	1,19	100,16

Scheerer berechnete dafür die Formel 3 (RO), 2 SiO_3 (12 a + b). Vgl. Seite 753.

Salit. Malakolith.

Delesse analysirte Salit aus dem körnigen Kalk des Chippals bei La Croix aux mines (2), und Malakolith aus dem Gneifs des St. Philippe bei St. Marie aux mines (3) in den Vogesen, wo derselbe in Orthoklas und Oligoklas eingewachsen vorkommt. — Der Salit (I) stellt graulichgrüne, kurze dicke Krystalle mit den Flächen ∞ P, ∞ P ∞, (∞ P ∞), 0 P dar und ist nach allen diesen Flächen spaltbar. Er fühlt sich weich wie Serpentin an, und sein spec. Gewicht ist = 3,048. Der Malakolith (II) stellt graulichgrüne, deutlich ausgebildete, verlängerte Prismen dar mit denselben Flächen, wie der Salit vom Chippal, und ist spaltbar nach ∞ P und 0 P. — Die Analyse gab :

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO *)	Glühverlust	Summe
I.	54,01	1,10	4,25	Spur	16,10	20,94	3,60	100,00
II.	53,42	1,38	8,53	—	21,72	14,95	—	100,00

*) Aus dem Verlust bestimmt.

Raphilit.

Zum Salit gehört nach T. S. Hunt's (4) Untersuchung das von Thomson mit dem Namen Raphilit bezeichnete und von mehreren Mineralogen der Hornblende beigezählte Mineral von Lanark in Canada. Es stellt nach Hunt's Beschreibung grauliche oder grünlich-weifse, durchscheinende, seidenartig-glasglänzende, zartfaserige Massen dar, oft von mehreren Zollen Länge, deren Fasern leicht trennbar, etwas elastisch aber zerbrechlich sind und die Härte 5,5 haben. Das spec. Gewicht bestimmte er = 2,845. Die Analyse gab :

(1) Pogg. Ann. LXXXIV, 384. 400. — (2) Ann. min. [4] XX, 144; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XXXII, 372; Jahrb. Miner. 1852, 78. — (3) Ann. min. [4] XX, 163. — (4) Phil. Mag. [4] I, 326; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XII, 213; Pharm. Centr. 1851, 691.

SiO_3	CaO	MgO	FeO	Al_2O_3	KO	NaO	Glühverlust	Summe
55,30	13,36	22,50	6,80	0,40	0,25	0,80	0,30	99,21

Das Sauerstoffverhältnifs von RO : SiO_3 ist = 1 : 2,03, entsprechend der Pyroxenformel 3 RO, 2 SiO_3.

Diallag. Th. Scheerer (1) analysirte ein von ihm als Talk-Diallag bezeichnetes blätteriges Mineral aus den Magneteisensteingruben von Engelsburg bei Presnitz in Böhmen. Es ist weifs mit einem Stich ins Oelgrüne und besitzt zwei sich rechtwinklig schneidende Spaltungsrichtungen, auf deren einer sehr vollkommenen es perlmutterglänzend bis wachsglänzend ist, und auf der andern ziemlich deutlichen schimmernd bis matt.

	SiO_3	Al_2O_3	MgO	CaO	FeO	MnO	HO	Summe
I.	58,46	0,09	32,83	0,61	1,09	—	6,56	99,64
II.	58,60	0,06	32,07	0,81	1,01	0,39	6,56.	99,50

Scheerer berechnete hieraus die Formel 2 (RO, SiO_3 + 3 RO, 2 SiO_3) + 3 HO, welche er seiner Theorie der polymeren Isomorphie gemäfs 3 (RO), 2 SiO_3 (3 a + 2 b) schreibt. Vgl. Seite 753.

Tremolit. R. Richter analysirte unter Th. Scheerer's Leitung I nadelförmig krystallisirten Tremolit vom St. Gotthardt (2), wo derselbe mit Talk zusammen vorkommt (vgl. Talk Nr. 10, 11, 12), und II ein grünlichweifses, blättrig-strahliges, tremolitartiges Mineral von Reichenstein in Schlesien (3), mit der Länge nach in einer Richtung vollkommen und senkrecht hierauf undeutlich spaltbaren Strahlen. Auf der vollkommeneren Spaltungsrichtung ist es seidenglänzend, auf der andern matt.

	SiO_3	Al_2O_3	MgO	CaO	FeO	HO	Summe
I.	60,60	0,32	25,43	11,85	0,50	1,20	99,90
II.	58,89	0,67	23,37	9,57	3,79	3,60	99,89

Aus I berechnete Scheerer, seiner Lehre von der polymeren Isomorphie gemäfs, die Amphibolformel (RO), SiO_3 + 3 (RO), 2 SiO_3 (9 a + b), und aus II dieselbe Formel mit dem Beisatz (6 a + 3 b). Vgl. S. 753.

(1) Pogg. Ann. LXXXIV, 369. 398. — (2) Pogg. Ann. LXXXIV, 358. 398. — (3) Pogg. Ann. LXXXIV, 367. 397.

Asbest. Amianth. Bergkork.

R. Richter (1) analysirte auch ein mit Diopsid (vgl. S. 769) verwachsenes und einerseits in diesen, andererseits in Asbest übergehendes asbestartiges Mineral (I) von der Grube Reicher Trost bei Reichenstein in Schlesien; und Scheerer selbst analysirte weifsen, langfaserigen Amianth (II) aus Tyrol, so wie einen schneeweifsen, aus äufserst zarten Fäden bestehenden, lockeren, auf Wasser schwimmenden Bergkork (III) aus dem Zillerthal.

	SiO_3	Al_2O_3	MgO	CaO	FeO	HO	Summe
I.	55,85	0,56	23,99	11,66	5,22	2,15	99,43 *)
II.	57,50	—	23,09	13,42	3,88	2,36	100,25
III.	57,20	—	22,85	13,39	4,37	2,43	100,24

*) nebst 0,40 Kupferoxyd, wahrscheinlich von etwas beigemengtem Kupferkies.

Das Sauerstoffverhältnifs von RO : SiO_3 ist bei I = 4 : 8,28, bei II = 4 : 8,57 und bei III = 4 : 8,52, wonach diese Asbeste zum Tremolit gehören dürften, wofür auch ihr hoher Magnesiagehalt spricht. Scheerer betrachtet dieselben als zum Pyroxen gehörig und giebt für dieselben die Formel 3 (RO), 2 SiO_3 mit dem Beisatz (6 a + b). Vgl. S. 753.

Anthophyllit.

Th. Scheerer (2) fand den Winkel des Spaltungsprisma's an einem charakteristischen Stück Kongsberger Anthophyllit im Mittel von drei nahe übereinstimmenden Messungen = 125° 31', wonach derselbe bestimmt verschieden von dem der Hornblende (124° 30') ist. Aufser diesen Spaltungsrichtungen besitzt der Anthophyllit nach Scheerer noch eine nach ∞ P ∞ und eine nach (∞ P ∞). — Von der ersteren wird das blätterige Gefüge des Minerals bedingt, nicht aber hiervon allein, sondern wahrscheinlich mehr noch von der Verwachsung tafelförmiger Individuen nach ∞ P ∞, gleichwie auch das blätterige Gefüge der Glimmer wohl gröfstentheils von einer solchen Verwachsung bedingt werde. — Vgl. Glimmer.

Hornblende.

Bekanntlich hat F. Sandberger (3) Augit und Hornblendekrystalle in einem porphyrartigen Basalte zwischen

(1) Pogg. Ann. LXXXIV, 363. 399. — (2) Pogg. Ann. LXXXIV, 354. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 740.

Hornblende. Schämberg und Härtlingen auf dem Westerwalde neben einander beobachtet. Es sind jetzt theils von ihm, theils von Grandjean (1) auch ausgezeichnete Verwachsungen beider Mineralien, so wie auch von Augit mit Olivin und Hornblende mit Einschlüssen von Basalt in demselben Gestein gefunden worden. Ein halb aus Augit von der Form $\infty P . \infty P \infty . (\infty P \infty) . P$, halb aus Hornblende von der Form $\infty P . (\infty P \infty) . 0 P . P$ bestehender Krystall stellt einen Zwilling dar, an welchem beide Mineralien die Flächen der Klinodomen gemeinschaftlich haben. Aus anderen gröfseren Augitkrystallen ragen kleinere Hornblendekrystalle hervor und umgekehrt. — Auch Blum (2), der zwar auch schon öfters Hornblende und Augit nebeneinander in einem und demselben Gestein, nie aber mit einander verwachsen sah, hat jetzt Hornblende von Czerlochin in Böhmen beschrieben, in welcher kleine Augitkrystalle eingewachsen sind. — Aehnliche Verwachsungen und gegenseitiges Durchdringen beobachtete Blum auch zwischen Augit, Granat und Idokraskrystallen in einer Druse dichten Granats von Pittigliano unfern Ricoa in Italien, und im Basalte vom Westerwalde fand Sandberger auch Kalkspath und Arragonit mit einander verwachsen.

Sandberger und Blum sehen in der Verwachsung obiger Mineralien einen Beweis für die Gleichzeitigkeit ihrer Entstehung und sind der Ansicht, dafs die Dimorphie von Augit und Hornblende, Granat und Idokras (3), Kalkspath und Arragonit hier nicht ihren Grund in einer Temperaturverschiedenheit bei ihrer Entstehung haben könne.

Rammelsberg (4) hat den in Rede stehenden Augit und die Hornblende analysirt. Der Augit (I) war homogen und hatte ein spec. Gew. von 3,380; die Hornblende (II) war schon theilweise zersetzt und enthielt Nester und Adern

(1) Pogg. Ann. LXXXIII, 453; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XII, 389. — (2) Jahrb. Miner. 1851, 658. 659. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1178. — (4) Pogg. Ann. LXXXIII, 458; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 877; Sill. Am. J. [2] XII, 388.

Hornblende.

einer braunen thonigen Substanz. Sie wurde gröblich gepulvert, abgeschlämmt und mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt, wonach sie schwarz und glänzend erschien und ein spec. Gew. = 3,270 besafs.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	NaO	KO	TiO_2	Summe
I.	47,52	8,18	18,02	0,40	18,25	12,76	—	—	—	100,08
II.	42,52	11,00	16,59		12,25	13,45	1,71	1,92	1,01	100,45

Das Sauerstoffverhältnifs von RO : SiO_3 (Al_2O_3 als Vertreter von 1 Aeq. SiO_3 angenommen) ist hiernach bei diesem Augit = 1 : 2,15 und bei der Hornblende = 1 : 2,0, wonach beide der Augitformel 3 RO, 2 SiO_3 entsprechend zusammengesetzt sind.

Rammelsberg bringt dabei in Erinnerung, dafs noch andere Augite und Hornblende diese Uebereinstimmung zeigen, dafs der schwarze thonerdefreie Augit von Taberg, sowie mehrere thonerdehaltigen Augite selbst noch mehr Säure enthalten, als die meisten Hornblenden. — Er ist der Ansicht, dafs Augit und Hornblende im weiteren Sinne isomorph seien, und es werde Hornblenden von der Zusammensetzung 3 RO, 2 SiO_3, sowie Augite von der Zusammensetzung m (RO, SiO_3)+n (3 RO, 2 SiO_3) geben können.

Eine bisher für Diallag gehaltene, lebhaft glänzende, bronzefarbige krystallisirte Hornblende aus einem Oligoklasknollen des Gneifses vom St. Philippe bei St. Marie aux mines in den Vogesen hat Delesse (1) untersucht. Im unveränderten Zustande ist dieselbe graulichgrün, oder schwarzgrün. — Die untersuchte Probe war etwas von Glimmer und von fettglänzendem Feldspath durchwachsen. Ihr spec. Gew. war = 3,076. — Die Analyse gab :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO *)	Glühverlust	Summe
44,82	13,18	11,17	9,69	19,48	1,66	100,00

*) Aus dem Verlust bestimmt.

Das Sauerstoffverhältnifs von RO : Al_2O_3 : SiO_3 ergiebt sich hieraus = 4 : 1,896 : 7,324, und wenn man Al_2O_3 als Vertreter von SiO_3 annimmt = 4 : 9,22.

(1) Ann. min. [4] XX, 164.

Troostit. (Willemit.)

Bekanntlich hat Hermann (1) gefunden, dafs der Troostit von New-Jersey Willemit ist, in welchem ein Theil des Zinkoxyds durch Eisenoxydul und Manganoxydul ersetzt ist. Eine neue, von H. Wurtz (2) ausgeführte Analyse ergab das gleiche Resultat :

SiO_2	ZnO	MnO	FeO	MgO	CaO	Summe
27,91	59,93	3,73	5,25	1,66	1,60	100,18

Chrysolith. (Monticellit.) (Forsterit.)

A. Scacchi (3) hat Chrysolith vom Monte Somma gemessen. Der hierzu gebrauchte grüne, sehr glattflächige Krystall, aus einem aus Augit und Glimmer bestehenden losen Block, stellte eine Combination der Formen $\infty \bar{P} \infty$, ∞P, $\infty \breve{P} 2$, $\infty \breve{P} 3$, $\infty \breve{P} \infty$, $0 P$, $\breve{P} \infty$, $2 \breve{P} \infty$, $\bar{P} \infty$, P, und $2 \breve{P} 2$ dar. Die Messung ergab $0 P : \breve{P} \infty = 149^0\ 30'$; $0 P : 2 \breve{P} \infty = 130^0\ 26',5$; $0 P : \bar{P} \infty = 128^0\ 29'$; $\infty \breve{P} \infty : \infty P = 114^0\ 55'$; $\infty \breve{P} \infty : \infty \breve{P} 2 = 132^0\ 58'$; $\infty \breve{P} \infty : \infty \breve{P} 3 = 144^0\ 24'$. — Es folgt hieraus $\infty P = 130^0\ 10'$; $\infty \breve{P} 2 = 94^0\ 4'$; $\infty \breve{P} 3 = 71^0\ 32'$; $\breve{P} \infty = 119^0\ 0'$; $2 \breve{P} \infty = 80^0\ 53'$, alle im brachydiagonalen Hauptschnitt, und $\bar{P} \infty = 76^0\ 58'$ im makrodiagonalen Hauptschnitt. Aus den Winkeln von $2 \breve{P} \infty$ und von ∞P, die Scacchi als Leitwinkel nahm, folgt das Verhältnifs der Hauptaxe zur Makrodiagonale und zur Brachydiagonale = 0,5866 : 1 : 0,4645, wie es schon G. Rose bestimmte. Scacchi berechnete dieses Verhältnifs aus denselben Winkeln, aber ∞P als $\infty \breve{P} 2$ genommen = 1 : 1,7046 : 1,5939, und aus der Messung eines anderen durchsichtigen Krystalls = 1 : 1,7284 : 1,5946. — Andere als die oben aufgezählten Formen beobachtete Scacchi nicht an den Krystallen vom Monte Somma. — Nach Scacchi kommen auch Durchkreuzungs-Zwillinge des Chrysoliths vor. Sie haben die Brachydiagonale gemeinschaftlich, sind nach $\breve{P} \infty$ verwachsen, und die einzelnen Individuen sind Combinationen von $\infty P \,.\, \infty \breve{P} \infty \,.\, \bar{P} \infty \,.\, 2 \breve{P} \infty \,.\, P \,.\, 0 P$. —

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 743. — (2) Sill. Am. J. [2] XII, 221, aus Proc. Am. Assoc., 4. Meeting at New-Haven, 146. — (3) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. III, 184; im Ausz. J. pr. Chem. LIII, 1; Pharm. Centr. 1852, 176.

Monticellit und Forsterit sind nach Scacchi Varietäten des Chrysoliths.

Chrysolith. (Monticellit.) (Forsterit.)

(Olivin.)

Der Olivin aus dem Meteoreisen von Atakama ist von E. E. Schmid (1) analysirt worden. Derselbe war gröfstentheils zu einem groben, hellgelben, schimmernden Pulver zerfallen, in welchem sich aufser glänzenden, durchsichtigen, farblosen oder gelben Körnern auch einige braune Körner von Eisenoxydhydrat unterscheiden liefsen. Beim Glühen in einem Strom trockener Luft entwichen 0,59 pC. Wasser, und es bildete sich ein schwacher Beschlag von arseniger Säure. Bei der Analyse wurden erhalten :

SiO_3	MgO	Fe_2O_3	Mn_2O_3, MnO	Summe
36,92	43,16	17,21	1,81	99,10

woraus sich, wenn man Eisen und Mangan als Oxydule berechnet, das Sauerstoffverhältnifs von RO : SiO_3 = 1 : 0,935 ergiebt.

Blum (2) hatte früher gegen Tamnau's (3) Behauptung, dafs die Gröfse der Ophitkrystalle von Snarum gegen deren pseudomorphe Entstehung aus Olivin spreche, angeführt, dafs doch möglicher Weise grofse Olivinkrystalle existirt haben könnten und vielleicht noch jetzt existirten. — In der unlängst für die Universität Heidelberg angekauften Schüler'schen Sammlung hat Blum (4) jetzt in der That einen sehr grofsen Olivinkrystall vom Repser Stuhl in Siebenbürgen gefunden. Derselbe ist 3 Zoll lang, eben so breit, 2¼ Zoll dick und zeigt die Flächen ∞P und $\infty \breve{P} \infty$. Die Neigung der Flächen ∞P fand Blum ungefähr = 130°, und diejenige von $\infty P : \infty \breve{P} \infty$ = 115°.

Wasserfreie Silicate mit Basen R_2O_3 und RO. Epidot.

Bekanntlich hat Hermann (5) in allen von ihm untersuchten Epidoten neben Eisenoxyd auch Eisenoxydul gefunden und aus seinen Analysen den Schlufs gezogen, dafs es Epidote von drei verschiedenen Grundmischungen

(1) Pogg. Ann. LXXXIV, 501. — (2) Blum, die Pseudomorphosen des Mineralreichs, 151. — (3) Pogg. Ann. XXXII, 462 f. — (4) Jahrb. Miner. 1851, 660. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1149. 1175.

Epidot. gebe, welche in gewissen Verhältnissen zusammenkrystallisiren könnten, ein Verhältnifs, das er Heteromerie nannte; wogegen Rammelsberg (1) unter Bekämpfung dieser Ansichten zeigte, dafs wenigstens der Epidot von Arendal nur Eisenoxyd enthalte und das bisher angenommene Sauerstoffverhältnifs von $RO : R_2O_3 : SiO_3 = 1 : 2 : 3$ gebe. Veranlafst durch eine Entgegnung Hermann's (2), worin dieser sowohl die Richtigkeit seiner Analysen, als auch seiner Ansichten über Heteromerie zu vertheidigen suchte, hat Rammelsberg (3) nun auch noch einen schön krystallisirten grünen Epidot von 3,463 spec. Gewicht von Bourg d'Oisans analysirt, unter besonderer Rücksicht auf den Oxydationszustand des Eisens, und fand darin gleich Baer (4) ebenfalls nur Eisenoxyd, während Hermann bei der Analyse eines Epidots von 3,38 spec. Gewicht (5) vom gleichen Fundorte 5,55 pC. Eisenoxydul bekommen hatte. Rammelsberg's Analyse gab folgende Zahlen :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Summe
38,37	21,13	16,85	23,58	0,17	100,10

woraus sich obiges Sauerstoffverhältnifs = 1 : 2,2 : 2,9 = 1 : 2 : 3 ergiebt, zu welchem, wie Rammelsberg zeigte, auch Hermann's Analyse führt, wenn man das Eisenoxydul als Oxyd berechnet. — Rammelsberg ist übrigens ebenfalls der Ansicht, dafs, wie er es selbst bei den Glimmern und Turmalinen (6) gethan, innerhalb einer Mineralspecies öfters verschiedene Grundmischungen anzunehmen seien, bei welchen aber RO, R_2O_3, SiO_3 in einfachen Verhältnissen zu einander stehen und nicht in complicirten, wie $1 : 1\frac{1}{3} : 2\frac{1}{3}$ u. s. w., was für den an den Gesetzen der einfachen Proportionen Festhaltenden anzunehmen nicht erlaubt sei.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1149. 1176; f. 1849, 743; sowie Rammelsberg's Handwörterb., Suppl. IV, XIX. — (2) J. pr. Chem. LII, 250. — (3) Pogg. Ann. LXXXIV, 453 bis 460; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 89. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1849, 743. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1175. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1850, 727. 745.

Allanit.

C. Bergemann (1) analysirte Allanit von West-Point bei New-York, wo derselbe derb und in grofsen Krystallen von Saemann in Gneifs gefunden wurde. Derselbe besafs ein spec. Gewicht = 3,4917 und glich im Uebrigen dem Allanit von Jotunfjeld. Feuererscheinung zeigte er beim Erhitzen nicht.

Granat.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CeO; LaO	CaO	MgO	HO	Summe
33,83	13,50	8,38	12,71	0,82	20,90	9,35	1,40	2,95	98,79

Kobell (2) hat Zwillinge von Thoneisengranat von Stillup im Zillerthal beschrieben. Es sind parallel den Octaëderflächen verwachsene Rautendodecaëder.

Einen Granat von 3,6 spec. Gewicht von Gustafsberg hat J. F. Bahr (3) analysirt :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MnO	MgO	Summe
37,80	11,17	15,66	4,96	30,27	0,12	Spur	99,98

Er entspricht genau der bekannten Formel 3 RO, SiO_3 + R_2O_3, SiO_3.

Schorlamit-ähnliches Mineral.

C. Bergemann (4) analysirte ein dem äufseren Ansehen nach von schwarzem Granat nicht zu unterscheidendes, nach Farbe und Glanz auch dem Schorlamit ähnliches Mineral, welches derb und in bis zu einem halben Zoll dicken Krystallen zusammen mit Titaneisen, Zirkon und anderen Mineralien in grünem Feldspath bei Brevig in Norwegen eingewachsen vorkommt. Dasselbe ist schwarz, glasglänzend, undurchsichtig und im Striche gelbgrün. Seine Härte ist = 5, sein spec. Gewicht vor dem Glühen = 3,88 und nach starkem Glühen = 3,898. — Vor dem Löthrohr ist es unschmelzbar, giebt mit Soda gelbliches Glas, mit Borax eine sowohl in der Hitze, als auch in der Kälte tief gelbgrüne Perle, und mit Phosphorsalz eine eben so gefärbte, aber nach dem Erkalten blasser werdende

(1) Pogg. Ann. LXXXIV, 485; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 73; Sill. Am. J. [2] XIII, 416. — (2) Gelehrte Anzeigen der Bairischen Academie der Wissenschaften, 1851, 10. Mai, XXXIII, 11; im Ausz. Instit. 1851, 324. — (3) J. pr. Chem. LIII, 312; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 825. — (4) Pogg. Ann. LXXXIV, 486; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 74.

Schorlamit-ähnliches Mineral.

Perle, welche mit Zinn behandelt die Reaction der Titansäure zeigt. Von Chlorwasserstoffsäure wird das Mineral vor dem Glühen leicht, nachher etwas schwieriger zersetzt, unter Abscheidung von nicht gelatinirender Kieselsäure. Die unter Abschlufs der Luft erhaltene Lösung ist gelblich, soll aber nur eine geringe Quantität Eisenoxyd geben.

SiO_3	FeO	CaO	MnO	TiO_2, ZrO	Summe *)
33,35	34,59	25,80	1,80	3,07	98,61

*) nebst Spuren von Magnesia und Kali.

Bergemann betrachtet das Mineral unter Vernachlässigung der Titansäure und der Zirkonerde als ein Drittelsilicat von Eisenoxydul und Kalkerde, bemerkt aber dabei, dafs wenn man die etwa 2 pC. betragende Titansäure als Oxyd mit Eisenoxyd zu Titaneisen verbunden annehme, der Rest mit der Zusammensetzung der Granate verglichen werden könnte. Er hält es indessen nicht für möglich, dafs dann das Mineral bei einer Einmengung von etwa 10 pC. Titaneisen die scharf ausgebildete Granatform erhalten konnte, und hebt aufserdem dessen Unschmelzbarkeit und Leichtzersetzbarkeit durch Säuren hervor, welche es von allen bekannten Kalkgranaten unterscheiden sollen. Es ist jedoch daran zu erinnern, dafs die bekannten Kalkspathrhomboëder von Fontainebleau über die Hälfte ihres Gewichts Sand beigemengt enthalten (1), und dafs nach G. Rose (2) gerade die Kalkeisengranate sich durch Schwerschmelzbarkeit und Leichtzersetzbarkeit durch Säuren auszeichnen. Geht man bei der Rechnung von der Kieselsäure aus (nach Abzug von 0,509 pC. zur Bildung von Zirkon), so ergeben sich 94,01 pC. Kalkeisengranat, 29,45 pC. Eisenoxyd und 4,12 Eisenoxydul enthaltend, und es bleibt ein Rest von 4,38 FeO = 4,87 Fe_2O_3, welchem 6,67 pC. Titaneisen nach der Formel 2 Ti_2O_3 + 5 Fe_2O_3 entsprechen würden. Die Analyse hätte dann freilich statt eines Verlustes von 1,39 pC. einen Ueberschufs von 2,18 pC. gegeben.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1222. — (2) Vgl. Rammelsberg's Handwörterb., Suppl. I, 65.

Beryll.

Bernträger (1) analysirte einen wohlausgebildeten frischen Beryllkrystall (I) aus dem grobkörnigen Granit aus der Nähe der Hirschgasse bei Heidelberg, und W. Mayer (2) unter des obigen Leitung Beryll von Zwiesel in Bayern (II).

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	BeO	MnO	Summe
I.	66,90	18,15	2,95	12,20	—	100,20
II.	66,56	17,82	2,43	12,66	0,11	99,58

Davyn.

Nach A. Scacchi (3) ist der Davyn nur eine Varietät des Nephelin's (zu welchem er bereits von G. Rose und Mitscherlich (4), sowie von Dufrénoy (5) gestellt wurde).

Skapolith. (Nuttalit.) (Eckebergit.)

Hermann (6) analysirte (I) grauen krystallisirten Nuttalit (7) von 2,74 spec. Gew. von Diana in New-York; (II) ölgrauen späthigen Eckebergit von 2,8 spec. Gew. von Hesselkulla; (III) weifsen späthigen Skapolith von 2,69 spec. Gew. von Gulsjö; (IV) rosenrothen späthigen Skapolith von 2,70 spec. Gewicht von Bolton; und (V) weifsen krystallisirten Skapolith von 2,66 spec. Gew. von Bolton.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	CO_2	HO	Summe
I.	45,99	28,80	—	2,25	0,25	13,83	—	0,70	2,11	4,06	0,30	98,29
II.	49,49	26,06	2,65	—	0,25	12,89	0,36	0,80	4,50	3,00	—	100,00
III.	52,94	27,64	—	0,30	0,25	9,10	—	0,54	6,89	1,50	0,66	99,82
IV.	50,16	28,44	—	0,12	0,14	13,12	0,76	0,91	1,42	2,94	0,80	98,81
V.	54,64	23,32	—	1,00	0,14	9,05	0,20	1,24	8,44	2,50	—	100,53

nebst Spuren von Lithion in II, IV und V. — Ceroxydul und Lanthanerde, welche Jackson im rothen Skapolith von Bolton gefunden haben will, konnte Hermann ebensowenig darin auffinden, als H. Wurtz (8).

Hermann hat eine Anzahl seiner Ansicht nach zum Skapolith gehöriger Mineralien zu einer Familie heteromerer Mineralien zusammengestellt, bezüglich deren auf die Originalabhandlung (9) verwiesen werden mufs.

(1) Jahrb. Miner. 1851, 185. — (2) Daselbst, 674. — (3) Sill. Am. J. [2] XII, 393, aus A. Scacchi Memorie geologiche sulla Campania, Neapel 1849. — (4) G. Rose, Elemente der Krystallographie, 1. Aufl.. 160. — (5) Dufrénoy, Traité de Minéralogie III, 404. — (6) J. pr. Chem. LIV, 422 bis 424. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1849, 746. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1850, 725. — (9) J. pr. Chem. LIV, 426.

Nach Hermann's Angabe (1) hat Kokscharow an Skapolith aus der Slüdänka in Daurien die Pyramide 3 P gefunden. — Die Messung ergab für dieselbe 123° 39′ und für P 63° 48′, im basischen Hauptschnitt.

Orthoklas.

Delesse (2) analysirte Orthoklas, welcher in undurchsichtigen, graulich oder blaulich weifsen, einfachen Krystallen mit glänzenden gekrümmten Flächen, zusammen mit Malakolith und Hornblende im Gneifs des St. Philippe bei St. Marie aux mines in den Vogesen vorkommt (I), und T. S. Hunt (3) analysirte den von Thomson unter der Bezeichnung Perthit beschriebenen Feldspath von Bathurst in Canada (II). Letzterer stellte breite, augenscheinlich monoklinometrisch spaltbare, fleischfarbige, mit Quarz gemengte Massen dar von 2,576 bis 2,579 spec. Gew., welche auf ∞ P röthlich braun gestreift sind und senkrecht darauf gesehen einen goldfarbigen Schimmer zeigen, gleich dem Aventurin-Feldspath.

(Perthit.)

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
I.	64,04	19,92	—	0,39	0,33	11,48	2,18	—	98,34
II a.	66,44	18,35	1,00	0,67	0,24	6,37	5,56	0,40	99,03
b.	66,50	19,25		0,56	0,24	6,18	5,56	0,44	98,73

Der Orthoklas vom St. Philippe hat hiernach das Sauerstoffverhältnifs von $RO : R_2O_3 : SiO_3 = 1 : 3,38 : 12,33$, und der Perthit, den schon Shepard und Dana zum Feldspath stellten, stimmt hinsichtlich seiner Zusammensetzung, sowie seiner äufseren Eigenschaften, mit den von Gmelin analysirten Feldspathen von Laurvig und Frederiksvärn (4) überein.

Albit. (Peristerit.)

T. S. Hunt (5) hat auch Thomson's Peristerit analysirt (I u. II), und das Material dazu von Wilson erhalten, von welchem auch Thomson das seinige erhielt. Das Mineral kommt meistens mit Quarz gemengt, aber auch frei davon

(1) J. pr. Chem. LIV, 411. — (2) Ann. min. [4] XX, 161. — (3) Phil. Mag. [4] I, 322; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XII, 212; Pharm. Centr. 1851, 690. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1850, 717. — (5) Phil. Mag. [4] I, 323; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XII, 212; Pharm. Centr. 1851, 690.

vor. Es ist weifs, in's Perlgraue oder in's Röthliche geneigt, durchscheinend, gehört dem triklinometrischen System an und besitzt die Spaltungsrichtungen des Albits. Auf der basischen Fläche ist es perlmutterglänzend und zeigt himmelblauen Farbenwandel, wie Labrador. Auf den Flächen $\infty\check{P}\infty$ (M) ist es oft parallel der Basis gestreift. Die Härte bestimmte Hunt = 6 und das spec. Gewicht = 2,625 bis 2,627. Vor dem Löthrohr ist es schwer schmelzbar. — Krystallinischen Albit (III) aus Quarztrümmern des Taunusschiefers von Naurod bei Wiesbaden analysirte K. List (1).

Albit. (Peristerit.)

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Glühverlust	Summe
I.	66,80	21,80	0,30	2,52	0,20	0,58	7,00	0,60	99,80
II.	67,25			2,03				0,66	
III.	67,32	18,85	Spur	0,27	0,22	—	11,56	1,04	99,26

Das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 ist beim Peristerit = 1 : 3,71 : 13,09 oder = 0,91 : 3,39 : 12. Hunt betrachtet das Mineral als zum Albit gehörig und bemerkt, dafs Thomson's Mineral nach der von ihm gegebenen Beschreibung offenbar Quarz enthalten habe.

Oligoklas.

Delesse (2) analysirte Oligoklas, welcher in grünlichen oder weifsen, an der Luft blutroth bis braun werdenden, öfters einen Zoll langen, mit Zwillingsstreifen versehenen Krystallen auf Gängen im Micacit (Glimmer-Diorit) von Clefcy bei Fraize in den Vogesen vorkommt. Die untersuchte Probe war schon etwas röthlich gefärbt.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Glühverlust	Summe
66,11	19,33	0,50	1,82	0,47	2,89	8,17	0,80	100,09

Das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 ergiebt sich hieraus = 1 : 2,77 : 10,60 oder = 1,08 : 3 : 11,45.

Spodumen.

Bei der Messung eines grofsen rauhen, aber ebenflächigen Spodumenkrystalls von Norwich in Massachusets (mit dem Anlegegoniometer) hat J. F. L. Hausmann (3) dieselben

(1) Jahrb. d. Nass. Vereins f. Naturk. 1851, 261. — (2) Ann. min. [4] XIX, 155; im Ausz. Karsten's Archiv f. Miner. XXIV, 280 bis 286; Froriep's Tagsberichte 1851, Nr. 25, 178. — (3) Jahrb. Miner. 1851, 574.

Spodumen. Resultate erhalten, wie J. D. Dana (1), und wie dieser bei der Vergleichung der gemessenen Winkel mit denen des Pyroxens nach den Angaben von Mohs gefunden, dafs dieselben so nahe übereinstimmen, als es die Art der Messung erlaubt. Der Krystall stellte eine Combination der Form $\infty P \infty$. $(\infty P \infty)$. ∞P . $(2 P \infty)$. $2 P$ und P dar. — R. Hermann (2) betrachtet Spodumen als heteromer mit Akmit. Letzterer sei Spodumen, in welchem das Lithion durch Natron und die Thonerde durch Eisenoxyd vertreten sei.

Labrador. T. S. Hunt (3) analysirte Labrador, welcher zwischen Labrador und West-Canáda gemein als Rollstein angetroffen wird, aber noch nicht anstehend daselbst gefunden worden ist. Die zur Analyse (I) verwandte Probe war lavendelblau, opalisirte mit perlgrauer Farbe und hatte ein spec. Gew. = 2,697. Einen farblosen, glasartigen, fast durchsichtigen, tafelförmig krystallisirten Labrador mit Spaltungswinkeln von 86° 44', aus alter Lava des Kraters des Haleakala auf der Insel Maui (Sandwichinsel) hat A. Schlieper (4) analysirt (II a. und b.), und einen krystallisirten Labrador von 2,697 spec. Gew. aus Trachyt-Dolerit vom Schwefelberg auf Guadeloupe (III) analysirte Deville (5).

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
I.	54,70	29,80	0,36	11,42	Spur	0,23	2,44	0,40	99,85
II a.	53,98	27,56	1,14	8,65	1,35	0,47	6,06	—	99,21
b.	53,88	28,40		8,87					
III.	54,25	29,89	—	11,12	0,70	0,33	3,63	—	99,92

Das Sauerstoffverhältnifs von $RO : R_2O_3 : SiO_3$ ergiebt sich aus Analyse I = 1 : 3,56 : 7,37 oder 0,84 : 3 : 6,2. — Das Material zu Analyse II b. hatte J. D. Dana direct von der Insel Maui kommen lassen (6).

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 722. — (2) J. pr. Chem. LIV, 185. — (3) Phil. Mag. [4] I, 325; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XII, 213; Pharm. Centr. 1851, 691. — (4) Dana, System of min., 3. edit., 686. — (5) Bull. géol. [2] VIII, 426. — (6) Sill. Am. J. [2] XI, 121.

Anorthit. (Bytownit.)

T. S. Hunt (1) analysirte Bytownit von einem Handstück, welches von Thomson selbst als Bytownit bestimmt worden war. Das Mineral bestand aus sehr fest zusammenhängenden, durchsichtigen, glasglänzenden, grünlichweifsen, nach einer Richtung vollkommen spaltbaren Körnern, mit Perlmutterglanz auf den Spaltungsflächen und mit Anzeigen einer zweiten, schiefwinkelig gegen die erstere geneigten Spaltungsrichtung. Die Härte bestimmte Hunt = 6,5 und das spec. Gew. = 2,732 bis 2,733.

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	NaO	KO	HO	Summe
47,40	30,45	14,24	0,87	0,80	2,82	0,38	2,00	98,96

Eine zweite Bestimmung gab 47,30 pC. Kieselsäure und 1,80 pC. Wasser. — Das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 ist hiernach = 1 : 2,64 : 4,66 oder = 1,1 : 3 : 5,298. J. D. Dana erinnerte an die Aehnlichkeit dieser Zusammensetzung mit der des Thjorsauits, welchen bekanntlich Damour und Rammelsberg für unreinen Anorthit erklärten (2).

Glimmer.

In einer sehr interessanten Abhandlung über die Krystallform und die optischen Eigenschaften der Glimmer hat Sénarmont (3) nachgewiesen, dafs die bisher für monoklinometrisch gehaltenen Glimmer dem rhombischen Krystallsystem angehören. Er fand nämlich, dafs öfters, wie auch W. P. Blake (4) am Clinochlor beobachtete, die Ebenen der optischen Axen in verschiedenen nebeneinander liegenden Stellen einer und derselben Glimmerplatte eine verschiedene Richtung haben, so dafs sich dieselben bei ihrer Verlängerung unter Winkeln von 60° oder nahe 60° schneiden würden. Jede solche Platte mufs daher ein Spaltungsstück eines Zwillings oder Drillings von nach dem Gesetz der Arragonitzwillinge mit einander verwach-

(1) Phil. Mag. [4] I, 324; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XII, 212; Pharm. Centr. 1851, 691. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1179; f. 1850, 723; Rammelsberg's Handwörterb., Suppl. IV, 3. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 171; im Ausz. Compt. rend. XXXIII, 684; Instit. 1851, 409; Pharm. Centr. 1852, 144. — (4) Vgl. Clinochlor.

Glimmer. senen *rhombischen* Prismen sein, da bei gleicher Verwachsung monoklinometrischer Prismen deren Spaltungsflächen nicht zusammen in eine und dieselbe Ebene fallen und mit einander einspiegeln könnten.

In einer Glimmerplatte bemerkte Sénarmont eine kleine Stelle, welche im Polarisationsapparate in ihrer Ebene gedreht stets farbig blieb. Er zog daraus den Schlufs, dafs an dieser Stelle Blätter verschiedener Individuen übereinander und gegeneinander verdreht gelagert sein müfsten, und dafs es demnach auch Glimmerzwillinge gebe, welche mit ihren basischen Flächen verwachsen seien. In der That hat C. Ettling (1) unter Glimmerplatten vom Richtplatz bei Aschaffenburg einige gefunden, welche zwei Paare von Ringsystemen zeigen, deren Ebenen sich unter 60° oder nahe 60° schneiden, und von welchen eine parallel der Endfläche gespalten in zwei Hälften zerfiel, deren jede nur noch ein einziges Paar von Ringsystemen zeigte. — Wie er es nach den Resultaten seiner schönen Arbeit über die Aenderungen der optischen Eigenschaften bei dem Zusammenkrystallisiren isomorpher Salze mit entgegengesetzten optischen Eigenschaften (2) voraus gesehen, hat Sénarmont bei der Prüfung einer grofsen Anzahl von Glimmerkrystallen viele gefunden, bei denen die Ebene der optischen Axen dem makrodiagonalen Hauptschnitt des rhombischen Prisma's parallel lag, während sie bei den andern dem brachydiagonalen Hauptschnitt parallel lag, sowie dafs sich die bedeutenden Schwankungen, welche die Glimmer nach seinen eigenen, sowie nach J. D. Dana's und B. Silliman's d. j. älteren (3) und des letzteren neueren (4) Untersuchungen hinsichtlich der Winkel ihrer optischen Eigenschaften zeigen, auf gleiche Weise erklären lassen, wie die Aenderungen der optischen Eigenschaften obiger Salze. Er hebt hervor, dafs man zu einem genaueren chemischen Studium der

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 337. — (2) Vgl. diesen Jahresber., 161 ff. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 725. — (4) Edinb. Phil. J. LI, 55.

Glimmer vor allem diejenigen wählen müsse, deren Ebenen der optischen Axen eine verschiedene Lage haben und deren Axen sich unter den gröfsten Winkeln schneiden, nicht aber optisch einaxige Glimmer, da diese als Verbindungen der vorigen (der Grenzglieder) im Gleichgewicht der optischen Eigenschaften erscheinen.

Glimmer.

G. A. Kenngott (1) bemerkte an Glimmer aus Granit von Blumenthal bei Prefsburg drei Spaltungsrichtungen, die eine nach $\infty \bar{P} \infty$, die zweite nach ∞P, die dritte nach $\infty \breve{P} 2$ eines rhombischen Prisma's. In einer Platte desselben Glimmers beobachtete er zwei Systeme elliptischer Ringe, deren längere Axen einander parallel lagen, und in einer andern Platte 4 solcher Ringsysteme, deren längere Axen je zwei, wie bei vorigen einander parallel aber rechtwinklig auf den beiden andern lagen. Es deutet diefs auf eine Verwachsung nach $\infty \breve{P} \infty$ oder nach $\infty \bar{P} \infty$.

Analysirt wurden folgende Glimmer : I optisch zweiaxiger grünlicher, bei der Verwitterung zuerst goldgelb, dann kupferroth werdender, fettglänzender, vor dem Löthrohr schwer schmelzbarer Glimmer von 2,746 spec. Gewicht, aus körnigem Kalk vom St. Philippe bei St. Marie aux mines in den Vogesen, von Delesse (2); II lichttombackbrauner Glimmer aus vulkanischer Schlacke vom Herchenberg unweit des Laacher-Sees; III Glimmer aus einem Basaltblock im Laacher-See, beide letztere von C. Bromeis (3).

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	Fl	Glühverl.	Summe
I.	37,54	19,80	—	1,61	0,10	0,70	30,32	7,17	1,00	0,22	1,51	99,97
II.	42,89	6,09	10,59	—	—	0,76	24,38	13,15	0,36	—	2,30	100,47
III a.	44,63	16,48	11,32	—	—	—	19,06	9,75		—	—	101,24
b.	43,02	16,85	11,63	—	—	0,71	18,40	8,60	1,15	—	—	100,36

Delesse berechnete für den Glimmer vom St. Philippe die Formel $3 (3 RO, SiO_3) + 2 R_2O_3, SiO_3$ und betrachtet ihn als Phlogopit. Aus II folgt das Sauerstoffverhältnifs

(1) Wien. Acad. Ber. VI, 413 (1851); im Ausz. Jahrb. der k. k. geol. Reichsanstalt 1851, III, 43. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXII, 369; Ann. min. [4] XX, 151. — (3) Bischof's Lehrb. d. chem. u. phys. Geologie II, 1408. 1418.

von $RO : R_2O_3 : SiO_3 = 6,06 : 3 : 11,32$, entsprechend der Formel $3 (2 RO, SiO_3) + R_2O_3, SiO_3$, und aus IIIb. dasselbe Sauerstoffverhältnifs = 2,44 : 3 : 6,02, wonach sich eine wahrscheinliche Formel nicht bilden läfst. Wäre es erlaubt $RO = 2$ zu nehmen, so ergäbe sich die Formel $2 RO, SiO_3 + R_2O_3, SiO_3$.

Perlglimmer.

R. Hermann (1) erhielt bei der Analyse des Perlglimmers von Sterzing in Tyrol folgende Resultate :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
32,46	49,18	1,34	7,42	3,21	0,05	1,71	4,93	100,30

Das spec. Gewicht bestimmte er zu 2,99 und bemerkt, dafs das Mineral seinen ganzen Wassergehalt nur beim Glühen in der Esse verliere.

Wasserhaltige Silicate mit Basen R_2O_3. Kaolin.

W. S. Clark (2) analysirte auf Knop d. j. Veranlassung eine gelbliche, innen weifse, steinmarkähnliche Masse, welche öfters die Topaskrystalle am Schneckenstein im sächsischen Voigtlande umschliefst. Sie hat erdigen Bruch, giebt einen glänzenden Strich, hängt stark an der Zunge und hat ein spec. Gew. von 2,6. Unter dem Mikroscop zeigt sich dieselbe als aus durchsichtigen, zum Theil rhomboïdalen Blättchen bestehend. Vor dem Löthrohr brennt sich dieselbe zuerst blafsbräunlich, dann ohne zu schmelzen weifs und hart. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure zieht etwas weniges Eisenoxyd aus, unter Hinterlassung eines vollkommen weifsen schimmernden Pulvers. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure zersetzt das Mineral, aber nur unvollständig. Die Analyse gab:

	SiO_3	Al_2O_3	MgO	HO	Summe
I.	46,75	39,58	0,93	13,42	100,68
II.	47,77	38,45	0,84	13,68	100,74

Wöhler berechnete hieraus die Formel $3 Al_2O_3, 4 SiO_3 + 6 HO$ und machte aufmerksam darauf, dafs demnach das Mineral Kaolin sei.

Kaolin von Tong-Kang (I) und Kaolin von Sy-Kang in China (II) analysirten Ebelmen und Salvétat (3).

(1) J. pr. Chem. LIII, 16. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXX, 122; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 328. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXXI, 257; im Ausz. Jahrb. Miner. 1852, 333.

Kaolin.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	KO	NaO	HO	Summe
I.	50,5	33,7	1,8	0,8	1,9	—	11,2	99,9
II.	55,8	30,8	2,0	0,4	1,1	2,7	8,2	100,0

Salvétat, welcher schon früher in Gemeinschaft mit Damour (1) gezeigt hatte, dafs der Halloysit von Montmorillon nach Abzug unwesentlicher Gemengtheile als ein wasserhaltiges Thonerdesilicat von constanter chemischer Zusammensetzung betrachtet werden könne, hat dies jetzt noch für mehrere andere amorphe Thonerdesilicate nachzuweisen versucht (2). Die analysirten Mineralien sind folgende :

Halloysit.

I) Halloysit von Saint-Jean-de-Colle bei Thiviers in der Dordogne, und II) Halloysit von einem unbekannten Fundorte. — Beide sind rosenroth, sehr weich, seifig anzufühlen, zerspringen in Wasser und zertheilen sich darin ohne plastisch zu werden. Beim Erhitzen im Glasrohr geben sie viel Wasser und färben sich grau; an der Luft aber brennen sie sich weifs, ohne zu schmelzen. Verdünnte Lösung von kohlens. Natron zieht amorphe Kieselsäure aus, und Schwefelsäure zersetzt dieselben unter Hinterlassung von etwas krystallinischer Kieselsäure.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
I.	47,55*)	22,60	1,05	Spur	1,66	0,30	0,04	0,06	26,20	99,46
II.	45,44	24,00	1,35	„	0,83	0,09		0,93	62,70	99,34

*) wobei sich 0,96 pC. amorphe und 1,04 pC. krystallinische Kieselsäure befinden.

Salvétat berechnete hieraus, nach Abzug der Basen RO in der Form von Silicaten von der Zusammensetzung $3 RO, 2 SiO_3$, wie für den Halloysit von Montmorillon (bei + 16° getrocknet) die Formel $R_2O_3, 2 SiO_3 + 7 HO$. — Bei 100° in feuchter Luft getrocknet behalten diese drei Halloysite nur 4 Aeq. Wasser, und bei derselben Temperatur, aber in trockener Luft getrocknet, nur noch drei Aeq. Wasser zurück.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1185. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXI, 102; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XII, 218; J. pr. Chem. LII, 264; Pharm. Centr. 1851, 865.

Smectit.

II) Smectit von Condé bei Houdan (Seine et Oise). Derselbe stellt ein erdiges, stark an der Zunge klebendes Gemenge einer weifsen und einer grünlichen Substanz dar, von im Uebrigen übereinstimmenden Eigenschaften. Mit Wasser befeuchtet riecht er thonig, wird durchscheinend, plastisch, und zertheilt sich in mehr Wasser zu leichten Flocken. Die Analyse gab folgende Resultate:

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KaO, NaO	HO
I.	44,50*)	32,50	1,20	1,02	0,30	0,40	21,70
II.	44,50	35,00					16,50
III.	43,00	32,50					13,50

*) worunter 1,50 amorphe Kieselsäure.

Zu Analyse I wurde grüne, bei + 16° getrocknete Substanz genommen, zu Analyse II wurde dieselbe in trockner Luft bei 100° getrocknet, und zu Analyse III war das Gemenge beider Substanzen nach dem Trocknen wieder in 100° warme feuchte Luft gestellt worden. Salvétat berechnet hieraus die Formel 2 Al_2O_3 + 3 SiO_3 mit 7½ Aeq. Wasser für I, mit 5½ Aeq. Wasser für II, und mit 4½ Aeq. Wasser für III, und erinnert daran, dafs der Smectit von Cilly (1) dasselbe Thonerdesilicat enthalte.

Lenzinit.

III) Lenzinit aus dem Pegmatit von la Vilate bei Chanteloube (Haute-Vienne). Frisch ist derselbe blafsbraun, weich, nicht plastisch, und klebt nicht an der Zunge. Beim Trocknen zieht er sich etwas zusammen, klebt an der Zunge, und wird mit dem Fingernagel gerieben glänzend. Vor dem Löthrohr brennt er sich röthlich, ohne zu schmelzen. Von heifser Schwefelsäure wird er zersetzt.

SiO_3*)	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	KO, NaO	HO	Summe
40,00	36,00	1,95	0,18	0,50	21,50	100,13

*) wobei 2,00 amorphe und 1,64 krystallinische Kieselsäure.

Nach Abzug der amorphen und der krystallinischen Kieselsäure und der Basen RO, wie oben (S. 787), berechnet Salvétat die Formel $Al_2O_3, SiO_3 + 3HO$. Bei 100° getrocknet enthält das Mineral 16,5 pC. Wasser = 2,5 Aequivalente.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 756.

Manganoxyd-silicate.

J. F. Bahr (1) analysirte folgende Manganoxydsilicate von Klapperud in Dalekarlien : (I) eine Probe eines im Reichsmuseum als Klaproth's schwarzer Mangankiesel bezeichneten Handstücks von 2,884 spec. Gewicht; (II) desgleichen von 2,739 spec. Gewicht, von Svanberg erhalten; (III) desgleichen von 2,979 spec. Gewicht und wie die beiden vorigen von dunkel bleigrauer Farbe; (IV) rein schwarzen Mangankiesel von 3,207 spec. Gew. und von geringerer Härte, als die vorigen. — Ein hierher gehöriges pechschwarzes, amorphes Mangansilicat (V) von Pajsberg's Eisengrube im Bergrevier Filipstadt in Schweden hat L. J. Igelström (2) untersucht. Es kommt mit einem anderen, noch nicht untersuchten Minerale in 1 Linie dicken Lagen wechselnd vor und wurde defshalb Stratopeït genannt. In dünnen Splittern ist es mit braunrother Farbe durchscheinend, hat flachmuscheligen Bruch, braunen Strich und ein spec. Gew. von 2,64.

(Stratopäit.)

Mit Ausnahme von Nr. IV sind alle diese Mineralien vor dem Löthrohr schmelzbar und werden von Chlorwasserstoffsäure unter reichlicher Chlorentwickelung leicht zersetzt. Mit Salpetersäure gab nur Nr. IV Spuren von Kohlensäure.

	SiO_3	Mn_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	HO	Summe
I.	36,19	47,90	0,70	1,11	0,60	4,43	9,42	100,35
II.	36,11	42,00	11,31	0,90	0,70	0,57	9,42	101,01
III.	34,72	42,64	10,45	1,08	0,55	0,35	9,75	99,54
IV.	23,68	56,20	9,13	0,61	0,50	0,39	9,50	100,01
V.	35,43	32,41	10,27			8,04	13,75	99,90

Bahr berechnete für die Silicate I, II und III nach Abzug von Kalk und Magnesia als basische Silicate die Formel 2 (Mn_2O_3, SiO_3) + 3 HO; Nr. IV betrachtet er als ein Gemenge dieses Silicats mit Marcelin. Igelström stellte für Nr. V die Formel 3 MgO, 2 SiO_3 + 4 (R_2O_3, SiO_3) + 12 HO auf.

(1) J. pr. Chem. LIII, 308; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 822 und 823. — (2) J. pr. Chem. LIV, 193; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 107.

Manganoxydsilicate.

Bahr (1) analysirte aufserdem noch (I) ein hellgelbes und (II) ein rothbraunes Mangansilicat von Klapperud in Dalekarlien. Beide sind dicht, fettglänzend und geben beim Erhitzen in der Glasröhre Wasser. Das erstere schmilzt vor dem Löthrohr unter blumenkohlähnlichem Aufschwellen zum schwarzen Korn, und wird von Chlorwasserstoffsäure nicht, von heifser Schwefelsäure nur unvollkommen zersetzt. Sein spec. Gew. ist = 3,320. Das letztere schmilzt vor dem Löthrohr nicht, verglimmt aber im Tiegel. Von Chlorwasserstoffsäure wird es theilweise zersetzt.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	CoO	HO	Summe
I.	43,30	6,80	4,57	9,88	15,95	11,89	0,39	6,12	98,90
II.	33,80	1,03	7,52	46,17	0,72	1,41	—	9,57	100,22

Für I berechnete Bahr die Formel $3\,(3\,RO, SiO_3) + HO + R_2O_3, 2\,SiO_3$, und für II die Formel $6\,(2\,MnO, SiO_3) + HO + Fe_2O_3, 3\,HO$; beide sind aber offenbar blofse Gemenge vorstehender Oxydsilicate mit Kieselmangan.

Orangit.

Nach A. Krantz (2) kommt das von ihm Orangit genannte Mineral, in welchem nach Bergemann Donarium (3) enthalten ist, am Langesundfjord bei Brevig in Norwegen in Feldspath eingewachsen vor, begleitet von Thorit, Erdmannit, Zirkon, Mosandrit, schwarzem Glimmer und Hornblende (Aegyrin). Krystalle sind noch nicht gefunden worden, sondern nur dichte Massen von muschligem und splitterigem Bruch oder von blätteriger Beschaffenheit. An letzteren bemerkte Bergemann Blätterdurchgänge. Das Mineral ist schön orangefarbig, durchscheinend bis durchsichtig, von Härte 4,5 und von 5,34 bis 5,397 spec. Gewicht. Nach Bergemann (4), der das letztere spec. Gewicht bestimmte, zerfällt das Mineral beim Glühen zu dunkelbraunen Stück-

(1) J. pr. Chem. LIII, 310 u. 311; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 823 u. 824. — (2) Pogg. Ann. LXXXII, 586; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 267; im Ausz. Jahrb. Miner. 1852, 80; Arch. phys. nat. XVIII, 58; Phil. Mag. [4] I, 390; Sill. Am. J. [2] XII, 337. — (3) Vgl. diesen Jahresber., 340. — (4) Pogg. Ann. LXXXII, 562; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XII, 280.

Orangit.

chen, giebt Wasser und wird undurchsichtig. Beim Erkalten erhält es seine frühere Farbe wieder. Vor dem Löthrohr verglimmt es mit lebhafter Lichtentwickelung ohne zu schmelzen und ohne Farbenveränderung. Mit Soda geschmolzen bildet sich undurchsichtiges Glas, in welchem gelbliche Theile ungelöst zurückbleiben. Mit Borax giebt es eine in der Hitze gelbliche, nach dem Erkalten farblose, mit Phosphorsalz in der Oxydationsflamme eine heifs röthliche, kalt farblose Perle, welche in der Reductionsflamme in der Hitze sich wie die Boraxperle verhält. Säuren, besonders Chlorwasserstoffsäure und selbst Weinsäure, zersetzen das Mineral leicht unter schwachem Brausen und unter Bildung einer dunkelgelben, vollkommen durchsichtigen Gallerte. Nach dem Glühen wird es nur schwierig zersetzt. Die Analyse gab folgende Resultate :

SiO_3	Do_2O_3	CaO,CO_2	Fe_2O_3	Mn_2O_3; MgO	KO; NaO	HO	Summe
17,69	71,24	4,04	0,31	0,21	0,30	6,90	100,69

Unter Annahme, dafs das Donaroxyd (welches 13,072 pC. Sauerstoff enthalte) der Thonerde analog zusammengesetzt sei, berechnete Bergemann hieraus die Formel $Do_2O_3, SiO_3 + 2 HO$.

Wasserhaltige Silicate mit Basen RO. Talk.

Die in Nachfolgendem verzeichneten Talke sind theils von Th. Scheerer (1), theils (die mit R bezeichneten) von dessen Assistenten R. Richter analysirt worden, der auch alle specifischen Gewichte bestimmte : 1) licht apfelgrüner, grofsblätteriger, sogenannter edler Talk aus Tyrol; 2) defsgleichen von Yttre-Sogn in Bergens-Stift in Norwegen; 3) licht apfelgrüner, verworren blätteriger Talk von Grabjerg bei Röraas in Norwegen; 4) dunklerer und minder spaltbarer Talk als voriger von gleichem Fundort; 5) kleinblätterig-schieferiger Talk aus Tyrol, Magneteisen eingesprengt enthaltend; 6) faserig-schieferiger Talk von Zöblitz (Topfstein), von schmutzig apfelgrüner bis ölgrüner und spargelgrüner Farbe, mit Einschlüssen eines dunkel-lauch-

(1) Pogg. Ann. LXXXIV, 340 bis 357. 368. 395.

Talk. grünen, chloritähnlichen Minerals; 7) weifser schaliger Talk aus dem Kanton Wallis, mit innig verwachsenen Blättern und glatter, wie von rinnendem Wasser gebildeter Oberfläche; 8) ein dem vorigen ähnlicher Talk, nach Breithaupt von Mautern in Steiermark, nach Scheerer vielleicht von gleichem Fundort wie Nr. 7; 9) krummschaliger, ölgrüner bis schmutzig spargelgrüner Talk von Fahlun, sogenannter Schalentalk; 10) schneeweifser, grofsblätterig krystallinischer Talk vom St. Gotthardt, mit Quarz und Magnesia haltigem Kalkspath verwachsen; 11) ausgezeichnet blätterig-strahliger Talk von gleichem Fundort wie voriger; 12) weifser, feinstrahliger, asbestartiger Talk mit Tremolit (vgl. diesen) und mit den beiden vorigen Talken verwachsen und in dieselben übergehend. An einzelnen Fasern erkannte Scheerer die Krystallform der Hornblende und fand den Winkel von ∞ P ungefähr = 125° 50′; 13) licht grünlich-weifser Talk von Fenestrelles in Piemont, in stark durchscheinenden, zum Theil zolldicken Stücken, mit zwei denen der Hornblende entsprechenden Spaltungsrichtungen; 14) dem vorhergehenden ähnlicher verhärteter Talk von Glocknitz; 15) schalig blätteriger, lauch- bis ölgrüner Talk von Gastein, die Hauptmasse eines Talkschiefers bildend (vgl. bei chemischer Geologie); 16) ein von Scheerer als neutraler kiesels. Hydro-Talk bezeichneter, ganz weifser, grofsblätterig krystallinischer Talk von Presnitz.

Nach Scheerer geben die Talke ihr hygroscopisches Wasser leicht ab, müssen aber zur Bestimmung ihres vollen Gehaltes an chemisch gebundenem Wasser ½ bis 1 Stunde lang über der Plattner'schen Spinne geglüht werden. Es wurde bei dieser Bestimmung die Gewichtszunahme in Rechnung gebracht, welche die höhere Oxydation des Eisenoxyduls veranlafste. Kohlensäure enthielten nur einige Talke und nur in Spuren.

Zur Bestimmung des Eisenoxyds wurden die Talke fein gerieben, in einem Glaskolben unter fortdauerndem

Einleiten von Kohlensäure mit concentrirter ausgekochter Schwefelsäure behandelt, die Säure durch Zusatz von Eis verdünnt und dann das Oxyd nach annähernder Sättigung mit kohlens. Ammoniak durch feingeriebenen Magnesit von Frankenstein ausgefällt (vgl. S. 611). Talk.

	Spec. Gew.	SiO_2	MgO	CaO	FeO	NiO	Al_2O_3	Fe_2O_3	HO	Summe	
1 a.	2,69	62,38	31,19	—	1,42	0,20	—	—	4,73	99,92	
b.	—	62,12	31,15	—	1,58	0,24	—	—	4,73	99,82	
2 a.	2,70	61,54	30,56	—	2,35	0,31	—	—	4,93	99,69	
b.	—	61,69	30,62	—	2,33	0,29	—	—	4,94	99,87	
3 a.	2,78	61,98	30,41	—	1,59	—	0,04	—	5,04	99,06	
b.	—	62,03	30,62	—	1,57	0,32	0,03	—	5,04	99,61	
4 a.	2,79	61,85	31,61	—	1,18	0,36	0,13	—	5,13	100,26	
b.	—	61,63	31,37	—	1,20	0,39	0,16	—	5,13	99,88	
5 a.	2,76	60,95	31,26	—	1,43	0,35	0,48	—	5,29	99,76	
b.	—	61,16	31,17	—	1,40	0,39	0,46	—	5,31	99,89	
6 a.	2,80	60,14	30,17	—	2,05	0,28	0,75	0,45	5,71	99,55	
b.	—	60,31	29,94	—	2,11	0,30	0,79	0,45	5,87	99,77	
7 a.	2,79	62,34	31,96	—	0,61	—	0,35	—	4,82	100,08	
b.	—	62,55	32,00	—	0,73	—	0,44	—	4,84	100,56	R
8.	—	62,37	32,02	—	0,65	—	0,32	—	4,81	100,17	
9 a.	—	56,95	30,09	—	0,94	—	4,92	0,72	6,07	99,69	
b.	—	57,10	30,11	—	1,07	—	4,69	0,81	6,07	99,85	
10.	—	60,85	32,08	Spur	0,09	—	1,71	—	4,95	99,68	
11 a.	—	62,85	30,76	0,42	0,20	—	1,44	—	4,55	100,22	
b.	—	62,15	33,04	0,07	0,38	—	1,01	—	3,21	99,86	
12.	—	61,51	30,93	3,70	0,12	—	0,83	—	2,84	99,93	
13 a.	2,79	61,96	31,02	—	1,47	—	—	—	4,92	99,37	
b.	—	62,29	31,55	—	1,22	—	0,15	—	4,83	100,04	
14 a.	2,78	62,47	32,08	—	0,47	—	0,13	—	4,78	99,93	
b.	—	62,69	32,41	—	0,39	—	0,12	—	4,70	100,31	R
15 a.	—	51,06	28,46	—	4,68	—	5,37	3,13	7,28	99,98	R
b.	—	49,74	27,32	—	6,12	—	5,72	3,20	7,85	99,95	*)
16 a.	2,48	67,81	26,27	—	1,17	—	—	—	4,13	99,38	
b.	—	68,01	26,58 †)	—	1,16	—	0,14	—	4,11	100,00	
c.	—	68,47	26,31	—	1,19	—	0,12	—	4,11	100,20	
d.	—	68,87	25,81 †)	—	1,19	—	—	—	4,13	100,00	R
e.	—	67,95	25,54	—	1,59	—	0,24	—	4,14	99,46	R

†) Aus dem Verlust bestimmt. — *) nebst 0,30 pC. Kupferoxyd von etwas beigemengtem Kupferkies.

Nach Scheerer führen die Analysen der Talke Nr. 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 13 und 14 zu der Formel 3 (RO, SiO_3)

Talk. $+ 3 RO, 2 SiO_3 + 2 HO$; für die Talke Nr. 6, 9, 10, 11 und 12 läfst sich dagegen keine Formel nach der älteren Theorie berechnen. — Nach seiner Theorie (vgl. Seite 752) entsprechen diese Talke aber alle der Amphibolformel $(RO), SiO_3 + 3 (RO), 2 SiO_3$, oder $(RO), [SiO_3] + 3 (RO), 2 [SiO_3]$ mit dem Beisatz (3 a + 3 b) für 6 und 9, (3 a + b) für 11 und 12, und (3 a + 2 b) für 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 10, 13 und 14. — Der Talk Nr. 15 entspricht der Augitformel $3 (RO), 2 [SiO_3]$ (4 a + 3 b), und der Talk Nr. 16 nach der älteren Theorie der Formel $8 (RO, SiO_3) + RO, 2 SiO_3 + 3 HO$, nach der neueren der Formel $(RO), SiO_3$ (4 a + b).

Speckstein. (Agalmatolith.) Th. Scheerer (1) und dessen Assistent R. Richter (R) analysirten auch die folgenden Specksteine : I grünlich-weifsen, formlosen, von 2,79 spec. Gewicht; II nierenförmigen; III pseudomorphen nach Quarz; IV pseudomorphen nach Bitterspath, alle von Wunsiedel; V lauchgrünen, nierenförmigen, härter und durchscheinender als vorige, aus dem Nivia-Thal in Parma, und VI ölgrünen Agalmatolith von 2,78 spec. Gewicht aus China. — Einen grauen Speckstein (VII) von 2,549 spec. Gewicht, aus der Stafsgrube im Kirchspiel Floda in Södermannland, analysirte J. F. Bahr (2). — Nach Scheerer sind die Specksteine nicht amorph, sondern erscheinen unter dem Mikroscop in polarisirtem Lichte als lockere Zusammenhäufung krystallinischer Theilchen, deren optische Axen nach verschiedenen Richtungen liegen.

	SiO_3	MgO	FeO	Al_2O_3	HO	Summe
I.	62,03	31,44	1,88	—	4,96	100,31 (R)
II.	61,98	31,17	1,48	—	4,81	99,44
III.	62,07	31,13	1,69	0,39	4,83	100,11
IV.	62,35	31,32	1,34	Spur	4,78	99,79
V.	62,18	30,46	2,53	—	4,97	100,14 (R)
VI a.	61,48	31,27	1,65	—	4,86	99,26
b.	62,30	31,32	1,62	0,60	4,89	100,19
VII.	61,73	30,65	2,93	0,84	2,18	98,33*)

*) nebst 1,40 pC. Manganoxydul.

(1) Pogg. Ann. LXXXIV, 359 u. 396. — (2) J. pr. Chem. LIII, 318; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 825.

Scheerer berechnete aus seinen Analysen nach der älteren Theorie die Formel : 3 (RO, SiO_3) + 3 RO, 2 SiO_3 + 2 HO, und nach der neueren Theorie die Amphibolformel (RO), SiO_3 + 3 (RO), 2 SiO_3 mit dem Beisatz (3 a + 2 b). Vgl. Seite 753.

Neolith. Th. Scheerer (1) analysirte auch einen von ihm in Blasenräumen des zersetzten Basalts der Stoppelskuppe bei Eisenach gefundenen, schwach durchscheinenden, specksteinartigen Neolith von gelblicher bis grünlich-weifser Farbe. Derselbe enthält viel hygroscopisches Wasser und giebt das chemisch gebundene leicht ab, wefshalb die Bestimmung des Wassergehaltes mit grofser Vorsicht ausgeführt werden mufste. (Vgl. Meerschaum.)

	SiO_3	Al_2O_3	MgO	CaO	FeO	HO	Summe
I.	51,16	9,61	29,65	1,91	0,82	6,50	99,65
II.	51,35	9,02	30,19	1,93	0,79	6,50	99,78
III.	51,44	8,79	31,11	2,00	—	6,50	99,84*)

*) nebst 0,89 Eisenoxyd.

Diese letztere Analyse führte R. Richter, Assistent Scheerer's, aus. — Scheerer berechnete hieraus die Formel : 2 (3 RO, 2 SiO_3) + 3 RO, SiO_3 + (Al_2O_3, SiO_3 + 3 HO) und die seiner Lehre vom polymeren Isomorphismus entsprechende Augitformel : 3 (RO), 2 [SiO_3] (3 a + 2 b). (Vgl. Seite 753.) — Gleich den Specksteinen stellen die Neolithe eine Zusammenhäufung krystallinischer Theilchen dar, und sind Auslaugungsproducte aus augitischen Gesteinen.

Nephrit. (Punamastein.) Th. Scheerer (2) analysirte I ferner grünlich-weifsen türkischen Nephrit, und II ölgrünen neuseeländischen Nephrit, sogenannten Punamastein.

	SiO_3	Al_2O_3	MgO	CaO	FeO	HO	Summe
Ia.	57,42	0,67	25,86	12,01	1,34	2,55	99,92
b.	57,28	0,68	25,91	12,39	1,37	2,55	100,18
II.	57,10	0,72	23,29	13,48	3,39	2,50	100,48

Scheerer berechnete hieraus das Sauerstoffverhältnifs von SiO_3 : Al_2O_3 : RO : HO für I = 29,85 : 0,31 : 14,07 : 2,27

(1) Pogg. Ann. LXXXIV, 374. 398. — (2) Pogg. Ann. LXXXIV, 379. 399.

Nephrit. (Punamastein.) und für II = 29,65 : 0,34 : 13,92 : 2,22, wonach das Sauerstoffverhältnifs für RO : SiO_3 allein = 4 : 8,48 bei I und 4 : 8,52 bei II ist. Das Mineral gehört hiernach entweder zum Pyroxen, oder, was in Rücksicht auf Damour's Analyse (1) wahrscheinlicher ist, zum Tremolit. Scheerer betrachtet den Wassergehalt als polymeren Vertreter von Magnesia und giebt die Augitformel : 3 (RO), 2 SiO_3 (6 a + b). Vgl. Seite 753.

Meerschaum. Th. Scheerer (2) und R. Richter (R) analysirten I Meerschaum aus der Türkei; II Meerschaum aus Griechenland; III und IV Meerschaum von unbekanntem Fundorte. — Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurden dieselben in einem Strome trockener kohlensäurefreier Luft bei 99° getrocknet, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfand und dann geglüht. Sie verlieren hierbei ihr hygroscopisches Wasser leicht und vollständig und ebenso beim Glühen ihr chemisch gebundenes Wasser, welches schon bei 100° zu entweichen anfängt. Die Kohlensäure wurde in einem besonderen Apparate in einem Strom kohlensäurefreier Luft durch heifse verdünnte Chlorwasserstoffsäure ausgetrieben, und nach dem Trocknen in einem mit Barytwasser gefüllten Liebig'schen Kaliapparate aufgefangen.

	SiO_3	MgO	CaO	FeO	CO_2	HO	Summe	
Ia.	61,17	28,43	—	0,06	0,67	9,83	100,16	
b.	61,49	28,13	0,60	0,12	0,67	9,82	100,83	R
II.	61,30	28,39	—	0,08	0,56	9,74	100,07	
III.	58,20	27,78	1,53	—	2,78	9,64	99,83	R
IV.	60,45	28,19	—	0,09	1,74	9,57 *)	100,04 †)	

*) Mittel aus den andern Wasserbestimmungen. — †) nebst 0,11 pC. Thonerde.

Die Analysen führen annähernd zu der Formel MgO, SiO_3 + HO; Scheerer berechnete aber gemäfs seiner Lehre von der polymeren Isomorphie die Amphibolformel (RO), SiO_3 + 3 (RO), 2 SiO_3 (3 a + 9 b). Vgl. S. 753.

Malakon. R. Hermann (3) bestimmte ein von Barbot erhaltenes und schon früher von Romanowsky, Kokscharow

(1) Rammelsberg's Handwörterb., Suppl. III, 87. — (2) Pogg. Ann. LXXXIV, 361. 397. — (3) J. pr. Chem. LIII, 32.

Malakon.

und Auerbach im Ilmengebirge bemerktes Mineral als Malakon. Es findet sich in zu Drusen verbundenen nufsbraunen, fettglänzenden, etwas krummflächigen Krystallen von der Form ∞ P ∞ . P, deren Polkanten annähernd 124° messen. — Ihre Härte bestimmte Hermann = 6,5, ihr spec. Gew. = 3,91. — Die Analyse gab:

SiO_3	ZrO	FeO	MnO	HO	Summe
31,87	59,82	3,11	1,20	4,00	100,00

Das Sauerstoffverhältnifs von SiO_3 : RO : HO ist hiernach = 4,74 : 4,69 : 1, woraus Hermann die Formel 2(ZrO, SiO_2) + HO ableitet (1).

Gurolit.

Mit dem Namen Gurolit (γυρος) bezeichnete Th. Anderson (2) ein neues Mineral, welches er neben Apophyllit, Stilbit und Laumontit in Blasenräumen eines festen dichten Basaltes zu Storr auf der Insel Skye fand. Es bildet kleine weifse und glasglänzende, zierlich gestreifte, halbkugelförmige Aggregate von dünnen, leicht trennbaren, vollkommen durchsichtigen Blättchen von Härte 3,5. In der Glasröhre erhitzt giebt es Wasser, schwillt auf und zertheilt sich in dünne perlmutterglänzende Blättchen. Vor dem Löthrohr schmilzt es zu Email. Von Chlorwasserstoffsäure wird es leicht zersetzt.

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	HO	Summe
50,70	1,48	33,24	0,18	14,18	99,78

Anderson berechnet hiernach die Formel 2 (CaO, SiO_3) + 3 HO, indem er den etwas zu geringen Wassergehalt, den die Analyse gab, der Leichtverwitterbarkeit des Minerals zuschreibt. — Bei 100° getrocknet ist die Zusammensetzung des Minerals = CaO, SiO_3 + HO.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1171 und Rammelsberg's Handwörterb., Suppl. II, 180. — (2) Phil. Mag. [4] I, 111; Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 96; im Ausz. Edinb. Phil. J. L, 367; Sill. Am. J. [2] XII, 205; Instit. 1851, 126; J. pr. Chem. LII, 382; Pharm. Centr. 1851, 301; Jahrb. Miner. 1852, 210.

Wasserhaltige Silicate mit Basen R_2O_3 und RO. Eisen-Natrolith.

C. Bergemann (1) bezeichnete als Eisen-Natrolith ein in gröfseren Massen des Brevicits von Brevig in Norwegen vorkommendes dunkelgrünes, undurchsichtiges Mineral. Es erscheint theils krystallinisch, theils in nicht näher bestimmbaren vierseitigen Prismen von ähnlicher Form und Spaltbarkeit, wie die des Natroliths. Seine Härte ist = 5, das spec. Gew. = 2,353. Im Glasrohr erhitzt giebt es Wasser, vor dem Löthrohr ist es fast unschmelzbar. Säuren, selbst Oxalsäure, zersetzen es auch nach dem Glühen leicht unter Gallertebildung.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	NaO*)	HO	Summe
46,58	18,94	7,48	2,40	0,55	14,04	9,86	99,80

*) mit wenig Kali. Nebst Spuren von Phosphorsäure und Beryllerde.

Das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO ist = 1,1 : 3 : 6,6 : 2,2, woraus die Formel (NaO, FeO) SiO_3 + (Al_2O_3, Fe_2O_3) SiO_3 + 2 HO folgt. Das Mineral ist demnach Natrolith, in welchem ein Theil des Natrons durch Eisenoxydul und ein Theil der Thonerde durch Eisenoxyd ersetzt ist.

Skolezit. (Ozarkit.)

C. U. Shepard (2) erhielt bei einer neuen Analyse des Ozarkits 40,91 pC. Kieselsäure, 15,75 Thonerde, 4,52 Kalk, 4,17 phosphors. Kalk, und 15,10 Wasser. Früher sollte das Mineral ein Silicat von Kalk und Yttererde sein. — Die vorstehende Analyse soll beweisen, dafs das Mineral nicht Skolezit sei, wofür es von J. D. Whitney (3) erklärt wurde. Sie führt nach Abzug des phosphors. Kalks zu der Formel CaO, 2 SiO_3 + 2 (Al_2O_3, 2 SiO_3) + 10 H. — Nach J. D. Dana ist das analysirte Mineral wahrscheinlich ein Gemenge gewesen. Apatit und eine kieselige Masse kommen damit zusammen vor (4).

Analcimähnliches Mineral.

Meneghini in Florenz (5) erhielt bei der Analyse eines dem Analcim ähnlichen Minerals vom Monte Catini folgende Resultate :

(1) Pogg. Ann. LXXXIV, 491; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 74. — (2) Sill. Am. J. [2] XII, 216, aus Proc. Am. Assoc., 4. Meeting at New-Haven, 322. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 734. — (4) Vgl. J. D. Dana, System of Min., 3. edit., 302. — (5) Edinb. Phil. J. LII, 148; Sill. Am. J. [2] XII, 393; aus A. Scacchi Memorie geol. sulla Campania, Neapel 1849.

Analcim-ähnliches Mineral.

SiO_3	Al_2O_3	MgO	KO	NaO	HO	Summe
59,34	22,08	10,25	0,01	0,45	7,56	99,69

Es ergiebt sich hieraus das Sauerstoffverhältnifs von $RO : Al_2O_3 : SiO_3 : HO = 1{,}49 : 3 : 9{,}14 : 1{,}95 = 3 : 6 : 18 : 4$, entsprechend der Formel $3\ MgO, 2\ SiO_3 + 2(Al_2O_3, 2\ SiO_3) + 4\ HO$. Das Mineral kann hiernach als ein Analcim betrachtet werden, der 1 Aeq. der Verbindung $Al_2O_3, 2\,SiO_3 + 2\ HO$ weniger, als der gewöhnliche, und statt Natron Magnesia enthält.

Pyrosclerit.

Delesse (1) untersuchte ein seither für Serpentin gehaltenes Mineral, welches in mit Glimmer umgebenen Knollen im Kalkstein des St. Philippe bei St. Marie aux mines in den Vogesen eingewachsen vorkommt. Es besitzt zwei sich rechtwinkelig schneidende Spaltungsrichtungen, wovon die eine Perlmutterglanz zeigt, nebst einer dritten undeutlicheren, welche die ersteren schiefwinkelig schneidet. Der Bruch ist uneben ins Splitterige geneigt, die Farbe hellgrün ins Bläuliche, der Glanz Fettglanz. Mit dem Messer läfst es sich schneiden. Sein spec. Gew. ist = 2,619 bis 2,624. Im Glasrohr erhitzt giebt es Wasser, wird perlweifs, undurchsichtig, sehr hart, und vor dem Löthrohr schmilzt es unter Aufblähen schwierig zu weifsem Email. Von heifser Chlorwasserstoffsäure wird es schwer, aber vollständig zersetzt, unter Abscheidung von pulverförmiger Kieselsäure. Die Analyse gab folgende Resultate :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO*)	HO	Summe
38,39	26,54	0,59	0,67	22,16	11,65	100,00

*) Aus dem Verlust bestimmt.

nebst Spuren von Manganoxydul und Chromoxyd. Andere Proben gaben 10,60 und 13,84 pC. Wasser. — Das Sauerstoffverhältnifs von $RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO$ ist hiernach $= 1 : 1{,}36 : 2{,}23 : 1{,}13 = 9 : 12 : 21 : 10$. Delesse gab die Formel $3(3\,MgO, SiO_3) + 4(Al_2O_3, SiO_3) + 9\ HO$, wonach das Mineral seine Stelle zwischen dem Pyrosclerit und dem

(1) Ann. min. [4] XX, 155 bis 160; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XXXII, 371; Jahrb. Miner. 1852, 78.

Pyrosclerit. Chonikrit erhält, wenn es nicht, wie Delesse annimmt, mit ersterem identisch ist. Nach seiner Ansicht ist der Pyrosclerit sehr häufig mit edlem Serpentin verwechselt worden, mit dem er oft zusammen vorkommt. Die meisten Handstücke von edlem Serpentin in den Sammlungen sollen Pyrosclerite sein, und auch der früher in Venedig zu allerlei Kunstwerken verarbeitete venetianische Talk hierher gehören.

(Loganit.) Zum Pyrosclerit gehört vielleicht auch ein von T. S. Hunt (1) als Loganit bezeichnetes Mineral von der Calumet-Insel im Ottowaflufs. Es findet sich dort zusammen mit Serpentin, Phlogopit, Eisenkies und Apatit in körnigem Kalkstein in an den Kanten zugerundeten kurzen dicken, anscheinend rhombischen Prismen von der Form $\infty P . \infty \bar{P}\infty . \infty \breve{P} \infty . \breve{P} \infty$, welche nach ∞P und $0 P$ deutlich, nach $\infty \bar{P} \infty$ undeutlich spaltbar sind und auf den Spaltungsflächen Glasglanz haben. Sie sind zerbrechlich, von unebenem Bruch, durchscheinend, von nelkenbrauner bis chocoladebrauner Farbe, und geben weifsen Strich. Ihre Härte ist = 3, das spec. Gew. = 2,60 bis 2,64. In der Glasröhre erhitzt giebt das Mineral Wasser. Vor dem Löthrohr brennt es sich graulich weifs, ohne zu schmelzen. Säuren zersetzen es unvollständig unter Abscheidung pulverförmiger Kieselsäure.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	HO u. CO_2	Summe
I.	32,84	13,37	2,00	0,96	35,12	17,02	101,31
II.	32,14	13,00	2,28	0,93	36,43	16,86	101,61
III.	33,17					16,50	

Nach Abzug des Kalkes als $CaO + CO_2$ und Correction des Wassergehaltes ergiebt sich aus dem Mittel dieser Analysen das Sauerstoffverhältnifs von $RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO = 6,2 : 3 : 7,65 : 6,29$, welchem die von Hunt aufgestellte Formel $4(3 MgO, SiO_3) + 2 (Al_2O_3, Fe_2O_3), SiO_3 + 12 HO$ nahe entspricht.

(1) Phil. Mag. [4] II, 65; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XII, 387; Pharm. Centr. 1851, 597.

C. U. Shepard (1) analysirte ein serpentinähnliches Mineral, welches zu Rossie und Natural Bridge in Diana, New-York, in grofsen Massen vorkommt. Es ist körnig, zähe, von splitterigem Bruch, dunkelgrün, graulich oder gelblich und öfters roth und schwarz gefleckt. Die Härte ist = 3,5 bis 4; das spec. Gew. = 2,76 bis 2,81. — In der Glasröhre erhitzt giebt es Wasser und vor dem Löthrohr schmilzt es in dünnen Splittern zu einer weifsen porcellanartigen Masse.

Dysintribit.

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO, MgO	HO	Summe
47,68	41,50	5,48	Spuren	4,83	99,49

Shepard leitete hieraus für das von ihm mit dem Namen Dysintribit bezeichnete Mineral die Formel 3 FeO, $4\ SiO_3 + 16(Al_2O_3, SiO_3) + 9\ HO$ ab. J. D. Dana bemerkte mit Recht, dafs das Mineral sowohl nach dieser sehr unwahrscheinlichen Formel, als auch nach seinem äufseren Ansehen eine Felsart zu sein scheine.

R. Hermann (2) analysirte Chloritoïd von Mramorsk bei Katharinenburg, wo derselbe zusammen mit Diaspor und einem weifsen, glimmerähnlichen Mineral, sandigen Smirgel durchwachsend und von Brauneisenstein und Letten umgeben in einer stockförmigen Einlagerung in krystallinischem Kalkstein vorkommt. Alle sind im feuchten frischen Zustande weich und zerreiblich. Sie werden gebrannt, der Smirgel ausgesondert und das übrige weggeworfen. Von solchem gebranntem Chloritoïd hat nach Hermann vielleicht Erdmann, der kein Wasser darin fand, zu seiner Analyse erhalten. Die zur folgenden Analyse verwendete Probe hatte ein spec. Gew. von 3,52.

Chloritoïd.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	HO	Summe
24,54	30,72	17,28	17,30	3,75	6,38	99,97

Das Sauerstoffverhältnifs von $RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO$ ist hiernach = 0,819 : 3 : 1,998 : 0,871 und führt zu der von

(1) Sill. Am. J. [2] XII, 209, aus Proc. Am. Assoc., 4. Meeting, 311; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 166. — (2) J. pr. Chem. LIII, 13.

Smith (1) aufgestellten Formel, welche wohl besser 3 RO, 2 SiO_3 + 3 (Al_2O_3, HO) zu schreiben ist.

Masonit. R. Hermann (2) analysirte auch Masonit von Rhode-Island. Die dazu verwendete Probe hatte die Härte 5,5 und 3,46 spec. Gewicht.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	HO	Summe
32,68	26,38	18,95	16,17	1,32	4,50	100,00

Hermann berechnet das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO = 1 : 4,39 : 4,15 : 0,98, und hält den Masonit, welcher nach Whitney (3) identisch mit Chloritoïd ist, für ein von diesem gänzlich verschiedenes Mineral, welches sich auch durch die schwierigere Spaltbarkeit und gröfsere Härte vom Chloritoïd unterscheide. Er hebt hervor, dafs der Masonit gleiche chemische Constitution mit dem Diphanit habe.

Corundophilit. Hierher gehört wahrscheinlich auch ein von C. U. Shepard (4) mit dem Namen Corundophilit bezeichnetes dunkel lauchgrünes, blätteriges Mineral, welches in sternförmigen Gruppen mit Korund bei Asheville in Buncombe-County, Nord-Carolina, vorkommt. Shepard hält es nach der Messung eines sehr kleinen Krystalls für monoklinoëdrisch. Eine Analyse, mit 0,146 Grm. angestellt, wobei auf den Oxydationszustand des Eisens, wie es scheint, keine Rücksicht genommen wurde, gab 34,75 pC. Kieselsäure, 31,25 Eisenoxydul, 8,55 Thonerde und 5,47 Wasser. Kalk und Magnesia fanden sich nicht, dagegen soll das an 100 Theilen fehlende (20 pC.) Alkali sein.

Silicate mit Hydraten. Serpentin. Zur Entscheidung der bekannten Streitfrage, ob die Serpentinkrystalle von Snårum in Norwegen mit Tamnau, Scheerer, Hermann und Anderen als ächte Krystalle, oder mit Quenstedt, Blum, Rammelsberg und Bischof als Pseudomorphosen nach Chrysolith zu betrachten seien (5), und ob insbesondere der von Quenstedt be-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 740. — (2) J. pr. Chem. LIII, 14. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 767. — (4) Sill. Am. J. [2] XII, 211, aus Proc. Am. Assoc., 4. Meeting at New-Haven, 318; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 168. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1147; f. 1850, 764.

Serpentin.

schriebene, in der königlichen Mineraliensammlung in Berlin befindliche Serpentinkrystall wirklich noch einen Kern von Olivin enthalte, was Tamnau bezweifelte, hat G. Rose (1) diesen Krystall einer genauen Untersuchung unterworfen und dessen Kern unter H. Rose's Aufsicht von Heffter analysiren lassen. Der unten abgebrochene Krystall ist 6 Zoll hoch, 5 Zoll lang und etwas über 2 Zoll breit, stellt ein rhombisches Prisma von 130° dar, mit einer auf die stumpfen Kanten aufgesetzten Zuschärfungsfläche. Aufsen besteht er ½ bis 2 Linien tief aus dunkel-lauchgrünem, weichem, vollständigem Serpentin, der sich nach innen zu in eine sehr lichte, gelblich-grüne, den Krystall unregelmäfsig durchziehende Masse verläuft, welche ganz weifse, stark glänzende, nicht mit dem Messer ritzbare und anscheinend selbst noch Spaltbarkeit besitzende Stellen einschliefst. Heffter bestimmte das spec. Gewicht kleiner bei 100° getrockneter Stückchen = 3,0397, und dasjenige des Pulvers = 3,0369. — Die Analyse gab :

SiO_3	FeO	MnO	MgO	Al_2O_3	HO	Summe
41,93	2,02	0,25	53,18	Spur	4,00	101,38

Von dem gefundenen Wassergehalte ausgehend und mit Zugrundelegung der Scheerer'schen Analyse des Serpentins von Snarum (2) berechnete hieraus G. Rose, dafs die analysirte Masse ein Gemenge von Olivin mit 30,05 pC. Serpentin ist. Er hält es hiernach, sowie aus anderen, ausführlicher von ihm besprochenen Gründen, für vollständig erwiesen, dafs die Serpentinkrystalle von Snårum nichts anderes, als Pseudomorphosen nach Chrysolith seien. Bei seiner Zersetzung habe der letztere wahrscheinlich selbst die erforderliche Magnesia zur Bildung des die

(1) Pogg. Ann. LXXXII, 511; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1851, 33; J. pr. Chem. LII, 469; Zeitschr. der deutschen geolog. Gesellschaft, III, 108; Pharm. Centr. 1851, 249; Froriep's Tagsberichte 1851, Nr. 334, 184; Instit. 1851, 199; Arch. ph. nat. XVII, 331; Sill. Am. J. [2] XII, 215. — (2) Pogg. Ann. LXVIII, 328; vgl. Rammelsberg's Handwörterb., Suppl. III, 107.

Krystalle umschliefsenden Talkspaths geliefert, welcher nach Scheerer gerade die ursprüngliche Entstehung der Serpentinkrystalle mit beweisen sollte. — Vergleiche ferner Olivin und Pseudomorphosen von Serpentin.

Williamsit. Nach R. Hermann (1) ist Shepard's Williamsit Serpentin. Eine untersuchte Probe war mit Chromeisenstein verwachsen, von flachmuscheligem, unebenem und splitterigem Bruch, licht apfelgrün, stark durchscheinend, von Härte 3,5 und von 2,60 spec. Gewicht.

SiO_3	Al_2O_3	FeO	NiO	MgO	HO	Summe
44,50	0,75	1,39	0,90	39,71	12,75	100,00

Retinalith. Zum Serpentin gehört nach T. S. Hunt's (2) Analysen auch Thomson's Retinalith. Zu Analyse I erhielt er das Mineral von Holmes, von demselben Handstück, von welchem auch Thomson das seinige hatte. Zu Analyse II holte er das Mineral selbst zu Grenville. Es ist harzglänzend, honiggelb bis olivengrün, durchscheinend, von Härte 3,5 und von 2,49 bis 2,52 spec. Gewicht. — Ein ähnliches Mineral von 2,36 bis 2,38 spec. Gewicht von der grofsen Calumet-Insel gab die neben III stehenden Resultate.

	SiO_3	MgO	Fe_2O_3	NaO	HO	Summe
I.	39,34	43,02	1,80	Spur	15,09	99,25
II.	40,10	41,65	1,90	0,90	15,00	99,55
III.	41,20	43,52	0,80	—	15,40	100,92

Den Marmolith erklärt Hunt ebenfalls für Serpentin (3).

Villarsit. Nach G. Rose (4) ist Dufrénoy's Villarsit, den Hermann für eine wahre Species hält (5), sehr wahrscheinlich eine Pseudomorphose von Serpentin nach Chrysolith.

Gymnit. J. Oellacher (6) und F. Kobell (7) haben ein von Liebener und Vorhauser im Fleimser-Thal, Tyrol,

(1) J. pr. Chem. LIII, 31; vgl. Jahresber. f. 1850, 741. — (2) Phil. Mag. [4] I, 327; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XII, 218; Pharm. Centr. 1851, 692. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 765; f. 1850, 741. — (4) Pogg. Ann. LXXXII, 522. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1849, 764. — (6) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. III, 222; im Ausz. Jahrb d. k. k. geol. Reichsanst. (1850) IV, 608. — (7) Münch. gelehrte Anz. (1851), XXXIII, 1; im Ausz. Instit. 1851, 324.

Gymnit.

als Ausfüllungsmasse von Gängen in Serpentin entdecktes Mineral als Gymnit bestimmt. Es ist dem arabischen Gummi sehr ähnlich, amorph, spröde und leicht zerbrechlich, durchsichtig oder durchscheinend, wachsglänzend und gelblich-weifs bis honiggelb. Angehaucht giebt es Thongeruch, klebt schwach an der Zunge und wird in Wasser durchsichtiger. Die Härte bestimmte Vorhauser = 2,5 bis 3, das spec. Gewicht = 1,936 bis 2,155. Vor dem Löthrohr schmilzt es nur an den Kanten zu weifsem Email. Von concentrirter Chlorwasserstoffsäure wird es leicht zersetzt, unter Abscheidung flockiger Kieselsäure. Bei der Analyse erhielt Oellacher die neben I und Kobell die neben II stehenden Resultate.

	SiO_3	MgO	Fe_2O_3	Apatit	Wasser	Summe
I.	40,40	35,85	0,38	0,77	22,60	100,00
II.	41,50	38,30	—	—	20,50	100,30

Oellacher berechnete hieraus die Formel MgO, SiO_3 + MgO, 3 HO, welche Kobell 2 MgO, SiO_3 + 3 HO schreibt.

Chlorit. (Baltimorit.) (Chromchlorit.) (Kämmererit.) (Rhodochrom.) (Clinochlor.)

R. Hermann (1) analysirte folgende, von ihm zum Chlorit gezählte Mineralien : I ein unter der Bezeichnung Baltimorit von Bare-Hills bei Baltimore erhaltenes grobfaseriges, schmutzig veilchenblaues Mineral von 2,59 spec. Gewicht; II ein unter der Bezeichnung Kämmererit erhaltenes, von ihm Chromchlorit genanntes, faseriges, röthlich veilchenblaues Mineral von 2,63 spec. Gewicht, von Lancaster-County in Texas, wo es zusammen mit Nickelsmaragd und Pennit schmale Gänge in Chromeisenstein bildet; III Kämmererit von Bissersk am Ural, in hexagonalen, ausgezeichnet nach 0 P spaltbaren, durchscheinenden, amaranthrothen Tafeln, mit pfirsichblüthrothem Strich und von 2,63 spec. Gewicht; und IV Rhodochrom von Itkul, in derben, stark durchscheinenden Stücken von veilchenblauer Farbe, pfirsichblüthrothem Strich und 2,62 spec. Gewicht. Alle wurden von concentrirter Schwefelsäure vollständig

(1) J. pr. Chem. LIII, 20 bis 23.

Chlorit. (Baltimorit.) (Chromchlorit.) (Kämmererit.) (Rhodochrom.) (Clinochlor.)

zersetzt. — Ein gleichfalls hierher gehöriges, von W. P. Blake (1) Clinochlor genanntes Mineral aus Serpentin bei West-Chester in Pennsylvanien hat W. J. Craw (2) analysirt (V). Nach Blake erscheint dasselbe in öfters 3 Zoll breiten, gleichseitig dreieckigen, etwas minder vollkommen als Glimmer spaltbaren und biegsamen Tafeln von smaragdgrüner Farbe, Härte 2 bis 2,5 und von 2,714 spec. Gewicht. Es ist optisch zweiaxig mit unter dem scheinbaren Neigungswinkel von 85° 59′ sich schneidenden Axen. Die Ebenen der Axen stehen senkrecht auf der Fläche und einer Seite der Tafeln, und die Axen liegen so in den Ebenen, daſs die eine nach der Seite des Dreiecks zu einen Winkel von 58° 13′, die andere nach der Spitze des Dreiecks zu einen Winkel von 27° 40′ mit der Fläche der Tafeln macht. Aus dem Vorhandensein eines zweiten Paares optischer Axen an anderen Stellen der Tafeln, deren Ebenen unter etwa 60° gegen die der ersteren gestellt sind, schloſs Blake mit Recht auf eine Zwillingsbildung. (Vergleiche Glimmer, Seite 783.)

	SiO_3	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	HO	Summe
I.	33,26	7,23	4,34	—	2,89	38,56	12,44	100,02
II.	31,82	15,10	0,90	4,06	—	35,24	12,75	100,12
III.	30,58	15,94	4,99	—	3,32	33,45	12,05	100,33
IV.	34,64	10,50	5,50	2,00	—	35,47	12,03	100,14
V a.	31,34	17,46	1,68	3,85	—	33,44	12,59	100,36
b.	31,78	22,71			—	33,64	12,59	100,72

Mit 0,25 pC. Nickeloxyd bei II und 1,30 pC. Kohlensäure bei I.

Aus I ergiebt sich das Sauerstoffverhältniſs von RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO = 9 : 2,69 : 9,96 : 6,25, woraus Hermann die Formel 3 (3 RO, SiO_3) + R_2O_3, SiO_3 + 6 HO ableitet. — Ebenso paſst die Formel 2 (3 RO, SiO_3) + R_2O_3, SiO_3 + 3 (MgO, 2 HO), wonach das Mineral Chlorit mit dem doppelten Wassergehalt wäre. Aus II folgt obiges Sauerstoffverhältniſs = 9 : 5,49 : 10,83 : 7,28; aus III = 9 : 5,76 :

(1) Sill. Am. J. [2] XII, 339; im Ausz. J. pr. Chem. LV, 121. — (2) Sill. Am. [2] XIII, 222; im Ausz. J. pr. Chem. LVI, 313.

10,40 : 6,88; aus IV = 9 : 4,61 : 11,75 : 6,85; und aus V a = 9 : 6,67 : 11,28 : 7,60. — Vielleicht haben die vier letzteren Mineralien alle die Formel $2\,(3\,RO, SiO_3) + 2\,(R_2O_3, SiO_3) + 3\,(MgO, 2\,HO)$.

Silicate mit Fluoriden, Chloriden, Sulfaten und Boraten. Humit.

A. Scacchi (1) hat bei der Messung einer grofsen Anzahl Humitkrystalle vom Monte Somma gefunden, dafs dieses Mineral, wie schon Marignac (2) zeigte, dem rhombischen Krystallsysteme angehört, und ist gleich Marignac zu dem interessanten Resultate gelangt, dafs die Krystalle des Humits drei verschiedenen Typen angehören, deren zahlreiche, an einem und demselben Krystalle vorkommende Formen zwar unter einander in ziemlich einfachen Beziehungen stehen, nicht aber zu den Formen anderer Krystalle, welche einem der beiden andern Typen angehören. — An einem Krystalle des ersten Typus fand Scacchi die Formen P (n^2), $\frac{1}{3}P$ (n), $\bar{P}2$ (r^5), $\frac{1}{2}\bar{P}2$ (r^4), $\frac{1}{3}\bar{P}2$ (r^3), $\frac{1}{4}\bar{P}2$ (r^2), $\frac{1}{5}\bar{P}2$ (r), $\breve{P}\infty$ (e^5), $\frac{1}{2}\breve{P}\infty$ (e^4), $\frac{1}{3}\breve{P}\infty$ (e^3), $\frac{1}{4}\breve{P}\infty$ (e^2), $\frac{1}{5}\breve{P}\infty$ (e), $0P$ (A), $\infty\breve{P}\infty$ (B), $\bar{P}\infty$ (i^3), $\frac{1}{3}\bar{P}\infty$ (i^2), $\frac{1}{5}\bar{P}\infty$ (i), $\infty\bar{P}2$ (o^2), $\infty\breve{P}\frac{3}{2}$ (o); an einem Krystalle des zweiten Typus die Formen: P (n^2), $\frac{3}{5}P$ (n), $3\breve{P}\frac{3}{2}$ (m^2), $\frac{3}{5}\breve{P}\frac{3}{2}$ (m), $2\bar{P}2$ (r^4), $\frac{2}{3}\bar{P}2$ (r^3), $\frac{2}{5}\bar{P}2$ (r^2), $\frac{2}{7}\bar{P}2$ (r), $\infty\bar{P}\infty$ (C), $\frac{1}{3}\bar{P}\infty$ (i), $0P$ (A), $\breve{P}\infty$ (e^2), $\frac{1}{3}\breve{P}\infty$ (e); und an einem Krystalle des dritten Typus die Formen: P (n^4), $\frac{1}{3}P$ (n^3), $\frac{1}{5}P$ (n^2), $\frac{1}{7}P$ (n), $3\breve{P}\frac{3}{2}$ (m^2), $\frac{3}{7}\breve{P}\frac{3}{2}$ (m), $2\bar{P}2$ (r^8), $\frac{2}{3}\bar{P}2$ (r^7), $\frac{2}{5}\bar{P}2$ (r^6), $\frac{2}{7}\bar{P}2$ (r^5), $\frac{2}{9}\bar{P}2$ (r^4), $\frac{2}{11}\bar{P}2$ (r^3), $\frac{2}{13}\bar{P}2$ (r^2), $\frac{2}{15}\bar{P}2$ (r), $\breve{P}\infty$ (e^4), $\frac{1}{3}\breve{P}\infty$ (e^3), $\frac{1}{5}\breve{P}\infty$ (e^2), $\frac{1}{7}\breve{P}\infty$ (e), $\infty\bar{P}\infty$ (C), $\frac{1}{2}\bar{P}\infty$ (i^3), $\frac{1}{4}\bar{P}\infty$ (i^2), $\frac{1}{6}\bar{P}\infty$ (i), $0P$ (A). Von $\frac{1}{3}\bar{P}\infty$ und $\breve{P}\infty$ ausgehend, deren Neigung zu $0P$ er für ersteres = 124° 16′ und für letzteres = 130° 47′ fand, berechnete Scacchi für die Grundform des ersten Typus das Verhältnifs der Hauptaxe zur Makrodiagonale und Brachydiagonale = 1 : 0,2453 : 0,2271; für die Grundform des zweiten Typus von $0P : \frac{1}{3}\bar{P}\infty$ = 122° 29′,5 und $0P : \breve{P}\infty$ = 108° 58′,3 ausgehend = 1 : 0,3437 : 0,3184; und für

(1) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. III, 161; im Ausz. J. pr. Chem. LIII, 156. — (2) Arch. ph. nat. IV, 152.

Humit. die Grundform des dritten Typus von 0 P : ⅓ $\bar{P}\infty$ = 125° 13′ und 0 P : $\breve{P}\infty$ = 100° 47′,9 ausgehend = 1 : 0,1907 : 0,1764.

Scacchi hob hervor, dafs wenn die Nebenaxen der Krystalle des ersten Typus mit 7, die des zweiten mit 5 und die des dritten Typus mit 9 multiplicirt werden, man obiges Verhältnifs = 1 : 1,7172 : 1,6897 erhalte, welches man als das allen Typen gemeinschaftliche ansehen könne, wobei aber die Bezeichnung der einzelnen Formen eine sehr verwickelte werde.

An vielen Krystallen des zweiten und dritten Typus treten die zur Reihe m $\bar{P}$ 2 gehörigen Pyramiden meistens hemiëdrisch auf, aber nicht nach dem gewöhnlichen Gesetze, wie beim Bittersalz, sondern es fehlen die an einer vorderen oder einer hinteren makrodiagonalen Polkante anliegenden Flächenpaare, so dafs die Krystalle dem monoklinometrischen Systeme anzugehören scheinen, wofür sie bekanntlich auch von G. Rose genommen wurden; Scacchi fand aber bei sorgfältiger Messung der Neigung von 0 P : $\breve{P}\infty$ an einem zum dritten Typus gehörigen Krystalle nach der rechten Seite = 100° 47′35″, nach der linken = 100° 49′0″. Aufserdem fand er auch an Krystallen des zweiten und dritten Typus die Flächen einiger Pyramiden m $\bar{P}$ 2, m P und m $\breve{P}$ n vollständig vorhanden, und diese Krystalle sind nach seiner Meinung keine Zwillinge.

Die von Marignac beschriebenen Zwillingsbildungen nach m $\breve{P}\infty$ hat auch Scacchi häufig gefunden, sowie auch Drillinge; es schneiden sich aber die Basen der beiden Krystalle nicht unter Winkeln von 120° und 60°, sondern bei den zum zweiten Typus gehörigen Zwillingen unter 119°34′ und 60°26′, und bei den zum dritten Typus gehörigen unter 120° 26′ und 59° 34′. — Bei den ersteren fallen die Flächen r^2 des einen Individuums mit den Flächen r^2 des andern in eine Ebene, und ebenso bei den letzteren die Flächen r^7, n^3 und m. Bei den ersteren ist die Zusammensetzungsfläche unter 59° 47′ gegen die Hauptaxe geneigt (ist also auf die für die Krystalle des zweiten Typus gewählte Grundgestalt

Humit. bezogen = ½ P̆ ∞), bei den letzteren unter 29° 47′ (also auf die Grundgestalt des dritten Typus bezogen = ½ P̆ ∞). Das spec. Gewicht der Krystalle der drei Typen fand Scacchi sehr wenig verschieden. Bei weifsen Krystallen des ersten Typus bestimmte er es = 3,234, bei gelben Krystallen des zweiten Typus = 3,177, und bei gelblichen Krystallen des dritten Typus = 3,186, und bei braunen = 3,199.

Sodalith. Ein dem Sodalith sehr nahe stehendes Mineral hat C. Bergemann (1) analysirt. Es findet sich mit Elaeolith verwachsen in grünem Feldspath bei Brevig in Norwegen und ist verschieden von dem lavendelblauen Sodalith von Lamö bei Brevig, den Borc analysirte (2). Deutliche Krystalle wurden nicht bemerkt; es ist aber spaltbar, wie es scheint nach ∞ O. Es ist hellgrünlich, durchscheinend, glasglänzend, von Härte 5 und von 2,302 spec. Gewicht. Im Glasrohr erhitzt giebt es nichts flüchtiges; vor dem Löthrohr wird es entfärbt und schmilzt nur an den Kanten. Von Säuren wird es auch nach dem Glühen leicht und vollständig zersetzt, unter Gallertebildung.

SiO_3	Al_2O_3	NaO	Cl	PO_5	Summe
46,028	23,972	21,483	7,431	0,857	99,771

nebst Spuren von Kalk und Eisenoxyd. — Die Aequivalente von NaO, Al_2O_3, SiO_3 und NaCl verhalten sich hiernach = 1,03 : 1 : 6,53 : 0,44, wonach die Formel des Minerals = 2 (NaO, SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3) + NaCl wäre. Bergemann giebt die Formel NaO, SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3 + NaCl und hält die Phosphorsäure, welche er auch im Sodalith von Miask gefunden, für unwesentlich. (Sie beträgt nur 0,02 Aequivalent.)

Lasurstein. F. Field (3) analysirte Lasurstein von den Cordilleren, wo derselbe in grofsen Massen, von Kalkspath durchwachsen, vorkommen soll. Er besitzt eine prächtig-blaue Farbe, die

(1) Pogg. Ann. LXXXIV, 492; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 87. — (2) Vgl. Jahresbericht f. 1849, 768. — (3) Chem. Soc. Qu. J. IV, 331; im Ausz. Chem. Gaz. 1851, 476; Pharm. Centr. 1852, 93; J. pr. Chem. LV, 314.

Lasurstein. er beim Erhitzen verliert, beim Erkalten aber wieder erhält. Mit Salpeter vor dem Löthrohr erhitzt wird er sehr schön grün. Verdünnte Salpetersäure zersetzt ihn unter schwachem Aufbrausen und unter Abscheidung von Kiesel-Gallerte; ebenso Essigsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas. Die Analyse gab folgende Resultate:

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	NaO	Fe	S	CO_2	Summe
37,60	11,21	24,05	0,36	9,66	0,08	1,65	15,05	99,66

Field hat keine Formel hieraus berechnet; er bemerkt aber, dafs die salpetersaure Lösung keine Schwefelsäure enthalte und demnach der Schwefel als Schwefelmetall in dem Mineral enthalten sein müsse. In diesem Falle würden die obigen Resultate nach Abzug des Kalks und der Magnesia als Carbonate zu der Formel $3\,[2\,(RO, SiO_3) + Al_2O_3, 2\,SiO_3] + NaS$ oder CaS (nebst etwas FeS) führen. — Nimmt man den Schwefel als Schwefelsäure in dem Mineral an, so ergiebt sich die einfachere und wahrscheinlichere Formel $2\,(RO, SiO_3) + Al_2O_3, 2\,SiO_3 + CaO, SO_3$, wonach das Mineral dem Albaner Hauyn (1) nahe verwandt wäre.

Turmalin. Bekanntlich hat Rammelsberg in keinem der von ihm untersuchten Turmaline (2) Kohlensäure gefunden, welche dieselben nach Hermann's (3) Angabe enthalten sollten. Hermann (4) hat nun neue Versuche mit frisch aussehendem schwarzem Turmalin von Gornoschit angestellt, wobei er Wasser und Kohlensäure erhielt, aber kein Fluor, welches auch in mehreren der von Rammelsberg analysirten Turmaline nicht enthalten sein soll, und in den andern nicht in der von Rammelsberg gefundenen Quantität, da dieser den Wassergehalt der Turmaline übersehen und den ganzen Glühverlust als Fluorkieselgas genommen habe.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1201. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 742. — (3) Vgl. Rammelsberg's Handwörterb., Suppl. II, 162. — (4) J. pr. Chem. LIII, 280.

Titanate, Tantalate u. a. Warwickit. (Enceladit.)

Bei genauerer Bekanntschaft mit dem Vorkommen des Enceladits (1) hat T. S. Hunt (2) die Ueberzeugung gewonnen, dafs dieses Mineral in Zersetzung begriffener Warwickit ist, zu welchem es auch schon J. D. Dana (3) stellte. Eine verunglückte Analyse des frischen Minerals gab 2 pC. Wasser (Glühverlust) und Titansäure, Magnesia und Eisenoxydul im Verhältnifs von 31,5 : 43,5 : 8,1, woraus er für den Warwickit die Formel 3 RO, TiO_2 ableitet. — Shepard fand bekanntlich 64,71 pC. Titan, 7,14 Eisen, 6,80 Yttrium und 27,33 Fluor (4).

Rutherfordit.

Ein nach vorläufigen Versuchen Titansäure, Ceriumoxyd und vielleicht Uranoxyd und Yttererde enthaltendes Mineral, welches zusammen mit Rutil, Brookit, Zirkon und Monazit in den Goldseifen in Rutherford-County, Nord-Carolina, vorkommt, hat C. U. Shepard (5) Rutherfordit genannt. Es erscheint in undurchsichtigen Körnern und in monoklinometrischen, nicht spaltbaren Krystallen, deren Flächen ∞ P (m) sich unter 93° schneiden. Ihr Bruch ist muschelig, der Glanz Harzglanz, die Farbe braun. Ihre Härte ist = 6,5 und das spec. Gewicht = 5,58 bis 5,69. — In der Glasröhre decrepitirt es, phosphorescirt stark, giebt viel Wasser und wird gelb. Vor dem Löthrohr ist es unschmelzbar. Mit Borax schmilzt es zur klaren gelben Perle.

Paracolumbit.

Ein anderes, gleichfalls noch nicht genauer untersuchtes Mineral hat C. U. Shepard (6) Paracolumbit genannt. Es findet sich sparsam in einem Granitblock in eisenschwarzen, zuweilen purpurfarbig angelaufenen, undurchsichtigen, unvollkommen metallglänzenden Körnern von Härte 5. Ihr Strich ist schwarz. — Das Mineral soll Eisen-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1204. — (2) Sill. Am. J. [2] XI, 352; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 615. — (3) J. D. Dana, Syst. of Min., 3. edit., 393. — (4) Rammelsberg's Handwörterb. II, 263. — (5) Sill. Am. J. [2] XII, 209, aus Proc. Am. Assoc., 4. Meeting at New-Haven, 312; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 166. — (6) Sill. Am. J. [2] XII, 209, aus Proc. Am. Assoc., 4. Meeting at New-Haven, 313; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 166.

oxyd und Oxydul, sowie Uranoxyd in Verbindung mit einer Metallsäure enthalten, welche nicht Titansäure sei.

Calyptolit. Ein drittes, auch noch nicht genauer untersuchtes Mineral, welches ein Fluo-Columbat von einer oder mehreren der selteneren Erden sein soll, hat C. U. Shepard (1) Calyptolit genannt. Es findet sich in einem Feldspathbruch bei Middletown in Connecticut zusammen mit Beryll, Chrysoberyll und Granat in granatähnlichen, undurchsichtigen, dunkelbraunen, diamantglänzenden, vierflächig zugespitzten tetragonalen Prismen, deren gekrümmte Zuspitzungsflächen sich unter Winkeln von etwa 122° bis 124° schneiden. Ihre Härte ist = 6,5 und ihr spec. Gewicht = 4,34. In der Glasröhre erhitzt giebt es sauer reagirendes Wasser. Vor dem Löthrohr ist es unschmelzbar. Mit Borax giebt es eine heifs gelbe, kalt farblose Perle, und von Schwefelsäure wird es unter Entwickelung von Fluorwasserstoffsäure zersetzt. Kieselsäure, Kalk, Magnesia und Thonerde sollen nicht im Mineral enthalten sein.

Arseniate. Beudantit. H. J. Brooke (2) theilte mit, dafs er Descloizeaux ein Handstück von Levy's Beudantit gezeigt und dieser dasselbe für gänzlich verschieden von dem Minerale erkannt habe, welches er selbst und Damour analysirten. Es sei ihm, Descloizeaux, in keiner Mineraliensammlung des Continents ein solches Mineral bekannt und halte er dasselbe für eine besondere Species. Das auf dem Continent unter dem Namen Beudantit bekannte Mineral scheine ihm unreines Würfelerz zu sein (3).

Phosphate. Apatit. Da G. Rose (4) bei seinen Analysen der Apatite von Snarum und von andern Fundorten deren Gehalt an Phosphorsäure und Fluor aus Mangel an scharfen Methoden nicht direct bestimmt hatte, so veranlafste er R. Weber (5),

(1) Sill. Am. J. [2] XII, 210, aus Proc. Am. Assoc., 4. Meeting at New-Haven, 316; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 167. — (2) Phil. Mag. [4] II, 21; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XII, 390. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 754. — (4) Pogg. Ann. IX, 185; Rammelsberg's Handwörterb. I, 35. — (5) Pogg. Ann. LXXXIV, 303. 306; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1851, 173; J. pr. Chem. LIII, 148; Pharm. Centr. 1851, 409; Instit. 1851, 366; Sill. Am. J. [2] XII, 214.

eine neue Analyse des Apatits von Snårum vorzunehmen, um eine Prüfung seiner für den Apatit aufgestellten, der des Grünbleierzes analogen Formel zu erhalten. Bei Analyse I und II wurde die Phosphorsäure mittelst Quecksilber, bei III als phosphors. Ammoniak-Magnesia bestimmt.

Apatit.

	CaO	YO, Ce_2O_3, Fe_2O_3	PO_5	Cl	Summe
I.	53,16	1,76	41,62	2,66	
II.	53,79	1,74	41,47		
III.	53,44	1,86	41,33		
Mittel	53,46	1,79	41,54	2,66	99,45

Rose zeigte, dafs, obgleich die directe Bestimmung des Fluors wegen der Löslichkeit des Fluorcalciums in Ammoniaksalzen nicht gelang, diese Analysen dennoch zur Bestätigung seiner Formel 3 (3 CaO, PO_5) + Ca (Fl, Cl) führen, da nach der Berechnung des basisch-phosphors. Kalks und des Chlorcalciums aus der gefundenen Phosphorsäure und dem Chlor der Rest von Kalkerde 3,07 pC. Fluorcalcium entspricht, was der berechneten Quantität von 4,60 pC. nahe kommt, und aufserdem noch Cer, Eisen und Yttrium als Fluormetalle zu berechnen bleiben.

(Phosphorit) (Eupyrchroït.)

Von C. T. Jackson wurde I ein gelber Apatitkrystall von 3,205 spec. Gew. von Hurdstown (1), und II ein von Emmons als Eupyrchroït bezeichneter Phosphorit von Crown-Point, New-York (2), analysirt. Der letztere bildet aschgraue oder bläulichgraue traubige Concretionen von faserigem Gefüge, und phosphorescirt stark mit grünem Lichte beim Erhitzen vor dem Löthrohr oder auf Eisenblech. Seine Härte ist = 4,5 und sein spec. Gew. = 3,053. Er wird zum Düngen der Felder benutzt und es wurden davon gegen 100 Tonnen gewonnen.

	3CaO,PO_5	CaCl	CaFl	FeO	Fe_2O_3	CaO,CO_2	HO	Summe
I.	92,40	0,54	7,02*)	—	0,04	—	—	100,00
II.	92,94	0,33	1,45	2,00	—	2,77	0,50	99,99

*) Aus dem Verlust bestimmt.. Nebst Spur von Manganoxydul in I.

Osteolith.

Mit dem Namen Osteolith bezeichnete C. Bromeis (3) ein von C. Röfsler und G. Theobald entdecktes weifses

(1) Sill. Am. J. [2] XI, 402. — (2) Sill. Am. J. [2] XII, 73; Edinb. Phil. J. LI, 328. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 1; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 901.

Osteolith. kreideardiges Mineral, welches zwischen Ostheim und Eichen unweit Hanau als ein 4 bis 6 Zoll mächtiges Lager von wie es scheint nicht unbedeutender Ausdehnung einige Fufs tief unter der Ackerkrume in einem blasigen zersetzten Dolerit vorkommt. Nach oben ist es weich, zerreiblich und in Wasser zertheilbar, ohne plastisch zu werden. Innen ist es feinkörnig und fast ähnlich dem lithographischen Steine, und zeigt eine auf Absatz aus Wasser deutende feine Schieferung. Angehaucht giebt es Thongeruch, klebt stark an der Zunge und ist äufserst hygroscopisch. Vor dem Löthrohr verhält es sich wie reiner phosphors. Kalk. Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure lösen es unter schwachem Brausen und unter Hinterlassung von ein wenig Kieselgallerte. Bromeis analysirte die festeste Varietät (I), Ruetz unter des ersteren Leitung die erdige (II) und Ewald unter Bunsen's Leitung eine mittlere Varietät (III). Das spec. Gew. betrug bei I 3,08 pC., bei II 3,04 pC., bei III 3,03 pC.

	PO_5	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	KO	NaO	CO_2	HO	Summe
I.	36,88	49,41	4,50	1,85	0,93	0,47	0,76	0,62	1,81	2,28	99,51
II.	37,41	49,24	2,75	2,78	1,25	0,79	0,81	0,46	2,34	3,45	101,28
III.	37,16	48,20	2,03	2,31	Spur	1,85	0,73	0,43	2,55	3,62	98,80

nebst Spuren von Chlor bei I. — Das Mineral enthält hiernach 86 pC. phosphors. Kalk (3 CaO, PO_5), zu dessen Bildung nach Bromeis der Basalt des Vogelsberges, sowie der am Rande des Gebirgs auftretende Dolerit die Phosphorsäure lieferte, nicht aber in Form von Apatit (den obige Gesteine vor ihrer Verwitterung enthalten), da dieser wegen seines Chlor- und Fluorgehalts selbst in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser zu schwerlöslich ist, sondern in Form von phosphors. Alkali, welches sich durch gegenseitige Zersetzung des Apatits und des bei der Verwitterung obiger Gesteine entstandenen kiesels. Alkalis bildete und bei seinem Zusammentreffen mit dem sauren kohlens. Kalk der Gebirgsfeuchtigkeit phosphors. Kalk erzeugte, der sich dann in der horizontalen Kluft des Dolerits ablagerte. — Wegen der darin fehlenden Chlor- und Fluor-

verbindungen betrachtet Bromeis das Mineral als wesentlich verschieden vom Phosphorit, der gleich dem Apatit auf feurigem Wege gebildet zu sein scheine.

Wawellit.

Sonnenschein (1) analysirte Wawellit von Allendorf, wobei er die Phosphorsäure mittelst molybdäns. Ammoniaks bestimmte. Vgl. Seite 616.

Al_2O_3	PO_5	CaO	SiO_3	HO	Fl	Summe
35,76	32,16	0,86	2,70	28,32	Spur	99,80

Man erhält hieraus das Sauerstoffverhältniſs von Al_2O_3 : PO_5 : HO : CaO : SiO_3 = 9,34 : 10 : 14,08 : 0,13 : 0,80, woraus sich ergiebt, daſs das Mineral Wawellit (= 3 Al_2O_3, 2 PO_5 + 12 HO) im Gemenge mit etwas Kalk-Thonerde-Silicat ist, welches annähernd die Zusammensetzung des Kalk-Chabasits hat.

Sulfate. Schwerspath.

Ein krystallinischer Schwerspath vom Thurnberg bei Durlach ist nach einer von E. Riegel (2) ausgeführten Analyse wie folgt zusammengesetzt :

BaO, SO_3	SrO, SO_3	SiO_3	Fe_2O_3	HO	Summe
93,92	0,86	3,75	0,64	0,50	99,67

Anhydrit.

J. F. L. Hausmann (3) hat ein früher für Zeolith gehaltenes, auf einer Kalkspathdruse von Andreasberg sitzendes Mineral als Anhydrit erkannt und gefunden, daſs sich bei Vergleichung der daran vorkommenden neuen Formen die Isomorphie des Anhydrits mit dem Schwerspath, Cölestin und Bleivitriol nachweisen lasse (4). Die kleinen prismatischen Krystalle sind Combinationen des von Miller mit s, von Naumann mit ∞ P bezeichneten Prisma's mit einem neuen Makrodoma (D'), dessen Winkel die Messung mittelst des Anlegegoniometers = 81° im makrodiagonalen Hauptschnitt ergab. Andere Krystalle sind Combinationen dieses Domas mit einem verticalen, gleich-

(1) J. pr. Chem. LIII, 344. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XXIII, 348. — (3) Nachrichten der Göttinger Universität 1851, Nr. 6, 65 bis 79. — im Ausz. Pogg. Ann. LXXXIII, 572 bis 587; Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 64; Karsten und Dechen's Archiv für Mineralogie u. s. w. XXIV, 566; Jahrb. Miner. 1851, 450 und 1852, 217; Instit. 1851, 189; Sill. Am. J. [2] XII, 390. — (4) Vgl. S. 17 f. dieses Berichts.

Anhydrit. falls neuen Prisma (d) von ungefähr 105° im makrodiagonalen und 75° im brachydiagonalen Hauptschnitt. Auch kommen beide verticale Prismen zusammen mit dem Brachypinakoïd des ersteren Prisma's vor. Aufser Sprüngen nach den bekannten Hauptspaltungsrichtungen des Anhydrits $\infty \breve{P} \infty$, $\infty \bar{P} \infty$ zeigen die Krystalle noch andere nach obigem Makrodoma, sowie Spuren davon nach den beiden verticalen Prismen. — Hausmann betrachtet das neue Doma D′ als dem Hauptprisma M Hauy's ($\bar{P} \infty$ Naumann's am Schwerspath) entsprechend und das neue Prisma d als BB′2. Es wären hiernach die neuen Formen D′ und d, so wie die bereits bekannten Formen s, r, o, n, c Miller's, auf die von Naumann (1) für den Anhydrit angenommene Normalstellung bezogen, wie folgt zu bezeichnen : $D' = \bar{P} \infty$; $d = \infty \breve{P} 2$; $s = \infty \breve{P} \frac{3}{2}$; $r = \frac{7}{6} \breve{P} \infty$; $o = \frac{7}{6} \breve{P} \frac{7}{3}$; $n = \frac{7}{6} \breve{P} \frac{7}{4}$ und $c = \frac{7}{6} \breve{P} \frac{1}{2}$ (2). Von Miller's Winkelmessüngen ausgehend, wonach s = 91° 10′ und r = 96° 36′ sind, beide im brachydiagonalen Hauptschnitt, berechnete Hausmann für das hypothetische Prisma ∞P 113° 42′, für das gleichfalls hypothetische Doma $\breve{P} \infty$ (dem von Hauy beim Schwerspath mit o bezeichneten entsprechend) 105° 16′, beide im brachydiagonalen Hauptschnitt, und für $\bar{P} \infty$ 81° 6′ im makrodiagonalen Hauptschnitt.

Glaserit. Thenardit. Auch Glaserit (KO, SO_3) und Thenardit (NaO, SO_3) erscheinen nach Hausmann als isomorph mit den obigen Mineralien, wenn man bei ersterem, wie bereits früher von Hausmann selbst (3) und von Naumann (4) geschehen, das von Mohs (5) mit $\breve{P}r$ bezeichnete Doma als ∞P, und bei letzterem die von Mitscherlich (6) als Makrodiagonale betrachtete Axe zur Hauptaxe nimmt (7). Eine Ueber-

(1) Naumann's Elemente der Mineralogie, 2. Aufl., 265. — (2) Bei Hausmann steht irrthümlich für r $BA\frac{7}{9}$ statt $BA\frac{7}{6}$, für o $AB\frac{7}{6}$. $DB'\frac{2}{3}$ statt $AB\frac{7}{6}$. $DB'\frac{3}{2}$, und für c $AB\frac{7}{6}$. $B'D_2$ statt $AB\frac{7}{6}$. $B'D\frac{1}{2}$. — (3) Hausmann's Handb. der Miner. 2. Aufl., II, 1141. — (4) Elemente d. Mineral., 212. — (5) Mohs, leichtfafsliche Anfangsgründe, 2. Aufl., II, 56. — (6) Pogg. Ann. XII, 139. — (7) Vgl. S. 18 dieses Berichts.

sicht der von Hausmann berechneten Atomvolume, der Axenverhältnisse und der wichtigsten Winkel vgl. Seite 18.

Misenit.

Als Misenit bezeichnete A. Scacchi (1) ein neues, nicht näher beschriebenes Mineral vom Capo Miseno in der Campagna di Roma, dessen Zusammensetzung der Formel KO, $2 SO_3 + HO$ entspricht.

Carbonate. Weifsbleierz.

J. A. Phillips (2) erhielt bei der Analyse des Weifsbleierzes von Teesdale in der Grafschaft Durham folgende Resultate :

	PbO	CO_2	Summe
I.	83,56	16,05	99,61
II.	83,55	16,52	100,07

Das Mineral enthielt aufserdem noch 1,25 pC. kieseliger Substanz nebst Eisen und Kalk-Carbonat, welche oben bereits in Abzug gebracht sind.

Kalkspath.

In einer mit sehr schönen Zeichnungen ausgestatteten Abhandlung hat F. X. M. Zippe (3) die Resultate einer sorgfältigen Revision der von Hauy, Bournon, Levy, Weifs, Mohs, Hausmann, Breithaupt, Naumann, Dufrénoy und Anderen beschriebenen Krystallformen des Kalkspaths bekannt gemacht, vermehrt durch die Resultate eigener Untersuchungen an von Haidinger erhaltenen Zeichnungen und an Handstücken aus dem Vaterländischen Museum in Prag, dem k. k. Hof-Mineralienkabinet in Wien, der Mineraliensammlung der geologischen Reichsanstalt daselbst und den Sammlungen der Grafen E. Czernin und F. v. Beroldingen. — Neben der Berichtigung vieler unrichtiger Bestimmungen von Levy und von Bournon hat diese Untersuchung zur Kenntnifs von 3 neuen Rhomboëdern, 13 neuen Skalenoëdern und einer neuen Pyramide geführt, so dafs jetzt im Ganzen 127 Kalkspathformen bekannt sind, nämlich 36 Rhomboëder, 79 Skalenoëder, 7 Pyramiden und 5 Grenzgestalten (∞ R,

(1) Sill. Am. J. [2] XII, 393, aus A. Scacchi, Memorie geolog. sulla Campania, Neapel 1849. — (2) Chem. Soc. Qu. J. IV, 175. — (3) Denkschriften der mathem.-naturw. Classe d. kais. Acad. d. Wissensch. in Wien, Bd. III.

Kalkspath. ∞ P 2, ∞ P 3, ∞ P 4, 0 R), aufser 6 Skalenoëdern und 5 Rhomboëdern, welche zugleich in der Gegenstellung vorkommen.

Die Vergleichung der Rhomboëder nach ihren Axenverhältnissen ergab, dafs, unter Zuzählung der bis jetzt noch nicht frei, oder enthüllt (Zippe), vorgekommenen Rhomboëder der Mittelkanten, längeren und kürzeren Polkanten der Skalenoëder, aufser der von dem Spaltungsrhomboëder + R abgeleiteten Hauptreihe noch 33 Nebenreihen existiren, welche Zippe in 3 Ordnungen theilt. — Die erste Ordnung enthält 10 Nebenreihen mit den Primzahlen 3, 5, 7, 11, 13, 17, 19, 23, 37 und 43 als Grundzahlen, von denen die zur zweiten und dritten Nebenreihe gehörigen Glieder am zahlreichsten vorkommen, z. B. — $\frac{7}{8}$ R; + $\frac{7}{4}$ R; — $\frac{7}{2}$ R; + 7 R; — 14 R; + 28 R; — 56 R (verhüllt), während die Glieder der 5 letzten Reihen nur verhüllte Formen enthalten.

Die zweite Ordnung enthält gleichfalls 10 Nebenreihen, mit Brüchen als Grundzahlen, als deren Zähler die Primzahlen 1, 3, 5, 7, 11, 13, 17, 19, 23? und 31?, und als Nenner die Zahlen 3, 5, 7 auftreten. Es gehören hierher z. B. die Rhomboëder — $\frac{1}{3}$ R; + $\frac{3}{5}$ R; + $\frac{4}{5}$ R und — $\frac{3}{5}$ R; — $\frac{8}{5}$ R.

Die dritte Ordnung enthält 13, aber fast nur durch einzelne verhüllte Rhomboëder angedeutete Nebenreihen mit Producten und Potenzen von Primzahlen als Grundzahlen, welche theils als ganze Zahlen, theils als Brüche mit dem Nenner 3 auftreten. Die bis jetzt bekannten Zahlen sind 9 (= 3^2; hierher z. B. — $\frac{9}{4}$ R und + $\frac{9}{8}$ R), 5, 35, 39, 51, 91, 115, 155, 161, 343, $\frac{25}{3}$, $\frac{77}{3}$ und $\frac{121}{3}$.

Eine zum Zweck des Bestimmens sehr werthvolle Beigabe zu Zippe's Abhandlung besteht in mehreren Uebersichtstabellen, welche die bis jetzt bekannten Rhomboëder, Skalenoëder und Pyramiden nach ihren Axenverhältnissen geordnet enthalten, mit Angabe ihrer Neigungswinkel, unter Zugrundelegung des Winkels von 105° 5′ für das Hauptrhom-

boëder + R berechnet, und mit Beisetzung der Buchstaben, Zahlen und Symbole, mit welchen Hauy, Levy, Bournon, Weifs und Hausmann die betreffenden Formen bezeichneten.

Kalkspath.

Wir geben einen Auszug davon in beifolgender Tabelle I, in welcher (Hy) Hauy, (L) Levy, (B) Bournon und (Hsm) Hausmann bedeutet.

Arragonit.

E. Riegel (1) erhielt bei der Analyse eines faserigen Arragonits von 2,92 spec. Gewicht vom Thurnberge bei Durlach folgende Resultate :

CaO, CO_2	SrO, CO_2	Fe_2O_3	HO	Summe
96,04	2,20	0,06	0,32	98,62

Liebigit.

J. L. Smith (2) hat den Liebigit auf einigen Handstücken von Pecharan von Johann-Georgenstadt gefunden. Er erscheint darauf als ein gelblicher, halbdurchsichtiger Anflug, den man leicht daran erkennt, dafs er in der Rothglühhitze schwarz und beim Erkalten orangeroth wird; auch braust er stark mit Säuren. Medjidit glaubt Smith ebenfalls auf obigem Pecharan gefunden zu haben.

Galmei.

Neben interessanten Mittheilungen über das Vorkommen der Zinkerze bei Wiesloch und den daselbst im elften Jahrhundert getriebenen Bergbau auf Bleiglanz hat E. Riegel (3) die folgenden neuen Analysen dieser Zinkerze (4) bekannt gemacht : I tropfsteinartiges, zerfressenes, dunkelgelbes Erz, von 3,42 spec. Gewicht; II defsgleichen von hellerer Farbe, von 4,019 spec. Gewicht; III zerreibliches, graulich-weifses Mineral; und IV defsgleichen von etwas blätterigem Gefüge :

	CO_2	ZnO	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	SiO_3	HO u. Verlust	Summe
I.	13,06	52,04	2,35	0,40	0,21	20,66	11,28	100,00
II.	4,87	63,33	0,60	0,55	0,19	24,80	5,96	100,00
III.	6,50	79,64	1,20	0,36	1,85	8,34	2,11	100,00
IV.	12,10	72,30	1,05	0,48	0,30	2,60	11,17	100,00

(1) Jahrb. pr. Pharm. XXIII, 345. — (2) Sill. Am. J. [2] XI, 259. — (3) Jahrb. pr. Pharm. XXIII, 353. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1849, 777.

Riegel betrachtet das Mineral Nr. IV mit Recht als Zinkblüthe; die anderen sind Gemenge von dieser mit Zinkglas.

Buratit.

Nach A. Scacchi (1) kommt der Buratit nicht zu Volterra, sondern zu Campiglia in der Maremma Pisena vor.

Fluoride, Chloride, Bromide. Kryolith.

Nach N. Kokscharow (2) kommt bei Miask zusammen mit den beiden von Hermann und von Chodnew (3) analysirten Chiolithen auch Kryolith vor, und zwar öfters alle drei in einem und demselben Handstück. Sein spec. Gew. bestimmte Kokscharow = 2,962, und Durnew, welcher die nachfolgende Analyse ausführte = 2,95.

Al	Na	Fl	Ca	Fe_2O_3; Mn_2O_3	Summe
13,41	32,31	53,48	0,25	0,55	100,00

Chiolith.

In einer einem Schneeklumpen nicht unähnlichen, aus kleinen, durchsichtigen, glänzenden Kryställchen zusammengesetzten und stellenweise dicht und rechtwinkelig spaltbar werdenden Masse fand Kokscharow einen kleinen mefsbaren Krystall, den er für Chiolith hält, weil er das spec. Gewicht der krystallinischen Masse = 2,90 fand. Der Krystall stellt eine tetragonale Pyramide dar mit auf die Polkanten aufgesetzten, zugerundeten und darum nicht mefsbaren Zuspitzungsflächen der Polecken. Die Winkel der Polkanten fand Kokscharow = 107°32′ und die der Mittelkanten = 113°25′ bis 30′, woraus er a = 1,077 berechnete. Kokscharow hält es indessen nicht für sicher, dafs der Chiolith dem tetragonalen System angehöre, da nur zwei benachbarte Polkanten zur Messung geeignet waren und die kleinen undeutlichen Krystalle des Aggregats eher ein prismatisches als pyramidales Ansehen hatten. — Die Messung eines solchen Kryställchens ergab

(1) Sill. Am. J. [2] XII, 393, aus A. Scacchi Memorie geolog. sulla Campania, Neapel 1849. — (2) Pogg. Ann. LXXXIII, 587 bis 591, aus Verhandl. d. rufs. min. Gesellsch. zu Petersburg, 1850 bis 1851, 1 bis 6; Ermann's Archiv f. w. K. von Rufsland (1851) X, 164; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 805. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1227.

für drei zu einer Zone gehörige Flächen x, y, z folgende annähernde Neigungswinkel x : y = 113° 20′; y : z = 135° 45′ und x : z = 69° 10′.

Smaragdochalcit.

F. Sandberger (1) hat ein von Bergmeister Horstmar erhaltenes Mineral als Smaragdochalcit bestimmt. Es findet sich auf Klüften eines Kupferkies führenden Quarzganges am Koppenstein bei Braubach am Rhein, in Begleitung von Kupferlasur, Malachit und Gyps, und verdankt nach Sandberger seine Entstehung einer Wechselzersetzung von Kupfervitriol und Chlornatrium. Da zu Schwarzenberg in Sachsen kein Smaragdochalcit mehr vorkommt, so ist jetzt Braubach der einzige Fundort für denselben in Deutschland.

Matlockit.

Unter der Bezeichnung Matlockit hat R. P. Greg d. j. (2) ein neues Mineral beschrieben, welches von Wright neben Bleihornerz in den alten Halden zu Cromford bei Matlock gefunden wurde. Es erscheint in dem tetragonalen System angehörigen dünnen durchscheinenden bis durchsichtigen, diamantglänzenden, gelblichgrünen, aufeinander gewachsenen Tafeln von der Form 0 P . ∞ P . ∞ P ∞ . P . P ∞ . — Die Messung, von Miller corrigirt, ergab die folgenden Winkel: P : 0 P = 111° 50′; P ∞ : 0 P = 119° 34′; Polkanten von P = 97° 58′; Polkanten von P ∞ = 104° 6′. — (Aus P : 0 P folgt die Mittelkante von P = 136° 20′ und a = 1,765. — Aus P ∞ : 0 P folgt a = 1,762.) Das spec. Gewicht bestimmte Greg = 7,21 und die Härte = 2,5 bis 3. — Eine von R. A. Smith ausgeführte Analyse ergab folgende Resultate :

PbCl	PbO	HO	Summe
55,177	44,300	0,072	99,549

wonach die Formel des Minerals PbCl + PbO ist, welche 55,48 pC. Chlorblei und 44,52 pC. Bleioxyd fordert.

(1) Pogg. Ann. LXXXII, 133; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 448; Jahrb. Miner. 1852, 224; Jahrb. des Vereins f. Naturkunde im Herzogthume Nassau 1851, 139. — (2) Phil. Mag. [4] II, 120; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 248; J. pr. Chem. LIV, 124; Jahrb. Miner. 1852, 210; Sill. Am. J. [2] XII, 388.

Hornblei.

Bei der Analyse des Hornblei's von Matlock erhielt R. A. Smith (1) 51,784 pC. Chlorblei und 48,215 pC. kohlens. Bleioxyd.

Chlorbromsilber. (Embolit)

C. P. Yorke (2) analysirte Chlorbromsilber von 5,53 spec. Gewicht aus Chili, und erhielt 46,8 pC. Chlorsilber und 53,2 pC. Bromsilber. — Das Mineral stimmt demnach hinsichtlich seiner Zusammensetzung nicht mit Breithaupt's Embolit (3) überein, da sich in ersterem die Aequivalente von AgBr : AgCl = 1 : 1,152, in letzterem = 1 : 1,464 verhalten. Die analysirte Probe war äufserlich schwarz, innen grünlich gelb und durchscheinend. Hier und da fanden sich kleine Würfel darin.

Pseudomorphosen. Pinit nach Labrador.

A. Knop und W. Knop (4) analysirten eine Pseudomorphose aus dem Grünsteinschiefer von Harthau bei Chemnitz, welche den Uebergang vom Labrador zum Glimmer bildet, da sie einerseits Querschnitte, Spaltungsrichtungen und Zwillingsstreifung des Labradors erkennen läfst, der auch noch unzersetzt daneben vorkommt, und andererseits in einen gelblichgrauen, talkartigen Glimmer verläuft. — Die untersuchte Probe war gelblich-grünlichgrau, fettartig, perlmutterglänzend und an den Kanten durchscheinend. Ihre Härte war = 2,5, ihr spec. Gewicht = 2,832. Unter dem Mikroscop zeigte sie sich als aus kleinen Krystallschuppen bestehend, gemengt mit in Eisenoxyd umgewandeltem Eisenkies.

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	Fl	HO	Summe
55,18	27,51	4,08	0,29	1,22	3,36	4,19	0,07	3,74	99,94

A. und W. Knop berechnen hieraus die Formel (3 RO, 4 SiO_3) + 5 (Al_2O_3, SiO_3) + 3 HO, und halten dafür, dafs das Mineral wahrscheinlich Pinit sei.

Steinmark nach Wolfram.

R. Blum (5) hat bei genauer Untersuchung des von Rammelsberg analysirten Steinmarks von Schlacken-

(1) Phil. Mag. [4] II, 121; im Ausz. J. pr. Chem. LIV, 125. — (2) Chem. Soc. Qu. J. IV, 149; im Ausz. J. pr. Chem. LV, 333; Pharm. Centr. 1852, 165. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 781. — (4) Pharm. Centr. 1851, 754. — (5) Pogg. Ann. LXXXIV, 154.

walde (1) gefunden, dafs dasselbe eine Pseudomorphose nach einem gleichfalls von Rammelsberg analysirten strahligen Wolfram (2) ist. — An dem letzteren erkannte er deutlich die Flächen ∞P, $\frac{1}{2} \bar{P} \infty$, $\infty \bar{P} \infty$ und die Spaltungsrichtung des Wolframs, sowie den Uebergang desselben in Steinmark. — Er ist der Ansicht, dafs auch der unter gleichen Verhältnissen an demselben Fundorte vorkommende Karpholit pseudomorph nach Wolfram gebildet sei.

Karpholit nach Wolfram.

G. Rose (3) beschrieb zwei in der Königlichen Mineraliensammlung zu Berlin befindliche Pseudomorphosen von Serpentin nach Hornblende und nach Augit, beide von Easton in Pennsylvanien. Die ersteren haben die Flächen $\infty P . \infty P \infty . (\infty P \infty) . P . 0 P$, sind matt aber glattflächig, grünlichgelb und völlig von derselben Beschaffenheit wie die Serpentinkrystalle von Snarum. — Die letzteren sind Combinationen von $\infty P . (\infty P \infty) . \infty P \infty . 0 P . P \infty . P . 2 P . - P$ und so glattflächig, dafs sie befeuchtet mit dem Reflexionsgoniometer gemessen werden konnten. Die Winkel fand Rose wie folgt: $\infty P \infty : P \infty = 103°35'$ bis 38'; $0 P : P \infty = 148°49'$ bis 50'; $0 P : P = 137°15'$ bis 30'; $P : 2 P = 156°40'$ bis 50'; $P : P = 119°54'$ bis 120°20' im klinodiagonalen Hauptschnitt.

Serpentin nach Hornblende; nach Augit;

Nach G. Rose (4) ist das früher von ihm selbst als grobkörniger Diallag bestimmte (5), später aber von Hermann (6) für krystallisirten Serpentin erklärte Mineral vom See Auschkal bei Miask ebenfalls eine Pseudomorphose von Serpentin, und zwar nach Diallag.

nach Diallag.

G. Rose (7) hält es für wahrscheinlich, dafs auch der Schillerspath, der möglicherweise die Zusammensetzung des Serpentins habe, eine Pseudomorphose und zwar nach Augit sei, da beide nach Köhler mit einander so verwachsen vorkommen, dafs die Spaltungsflächen des Schillerspaths

Schillerspath nach Augit.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1185. — (2) Daselbst 1212. — (3) Pogg. Ann. LXXXII, 523. — (4) Pogg. Ann. LXXXII, 525. — (5) G. Rose, Reise nach dem Ural II, 499. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1849, 764. — (7) Pogg. Ann. LXXXII, 527.

mit denen des Augits nach $\infty P \infty$ in eine Ebene fallen und die Kanten der deutlichsten Spaltungsflächen von beiden unter einander parallel sind.

Weifsbleierz nach Linarit.

W. Haidinger (1) beschrieb Pseudomorphosen von Weifsbleierz nach Linarit von Rezbánya. Kleine Krystalle des letzteren auf eisenschüssigem Kalkstein sitzend, sind an ihrem unteren aufsitzenden Ende in Weifsbleierz verwandelt. Haidinger erklärt die Bildung der Pseudomorphose daraus, dafs kohlensäurehaltiges Wasser von unten nach oben steigend aus dem Linarit $CuO, SO_3 + HO$ fortgeführt und $PbO + CO_2$ hinterlassen habe.

Eine grofse Anzahl Pseudomorphosen wurden aufgezählt von A. Sillem (2) und von Grandjean (3).

Organoïde. Chrismatin.

Als Chrismatin bezeichnete Germar (4) ein dickflüssiges, durchscheinendes, glänzendes, gelbes bis ölgrünes Harz von Wettin bei Halle, wo es als Ueberzug auf Kalkspath in einer Kluft vorkommt. Es brennt mit Flamme ohne Geruch.

Braunes Erdharz.

Rochleder (5) untersuchte eine von Reufs erhaltene harzige Substanz, über deren Beschaffenheit und Vorkommen nähere Nachrichten von letzterem zu erwarten stehen. – Sie stellt ein Gemenge dar von einem in Weingeist von 40° löslichem Harze mit einer humusartigen Materie und geringen Quantitäten von erdigen Substanzen, namentlich Kalk und Eisenoxyd. Das Harz, durch Verdunsten der weingeistigen Lösung erhalten, ist spröde, durchsichtig, rothbraun und giebt ein hellbraunes, beim Reiben stark electrisches Pulver. Beim Erhitzen schmilzt es unter Entwickelung eines dem schmelzenden Bernstein ähnlichen Geruchs. Angezündet brennt es mit heller rufsender Flamme. Bei der trockenen Destillation giebt es verschiedene brenzliche Oele,

(1) Jahrb. der k. k. oestr. geol. Reichsanstalt 1851, II, 78. — (2) Jahrb. Miner. 1851, 328 bis 331. 385. 577. 819. — (3) Jahrb. des nassauischen Vereins f. Naturk. 1851, 212. — (4) Deutsche geol. Zeitschr. I, 40; im Ausz. Jahrb. Miner. 1851, 353. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 248.

Braunes Erdharz.

deren Geruch an Oleum succini empyreumaticum erinnert, und hinterläſst voluminöse blasige Kohle. — Die Elementaranalyse des bei 100° getrockneten Harzes ergab 76,79 pC. Kohlenstoff, 9,06 Wasserstoff und 14,15 Sauerstoff. Rochleder berechnete hieraus die Formel $C_{40}H_{28}O_6$ und erinnert daran, daſs dieselbe identisch mit der von Fehling für den Parabalsam aufgestellten sei, mit welchem es auch die sauren Eigenschaften, nicht aber die Krystallisirbarkeit gemein habe. — Die humusartige Materie, durch Auswaschen mit Weingeist, Ausziehen des Rückstandes mit schwacher Kalilauge und Ausfällen mit Chlorwasserstoffsäure erhalten, stellte noch feucht eine gallertartige, nach dem Trocknen eine braune, leicht zerreibliche, ohne Rückstand verbrennende Masse dar, welche bei der Elementaranalyse 67,14 pC. Kohlenstoff, 4,79 pC. Wasserstoff und 28,07 pC. Sauerstoff gab. Rochleder hebt hervor, daſs dies nahe die Zusammensetzung der Ulminsäure sei.

Chemische Geologie.

Allgemeines. Physik der Erdbeben.

Rob. Mallet (1) hat der englischen Naturforschergesellschaft einen ersten Bericht über Erdbeben überreicht, der einen sehr wichtigen Beitrag zur Physik dieser Erscheinungen und eine Kritik der vorhandenen Beobachtungen liefert. Ein zweiter Bericht, der eine vollständige Chronologie der Erdbeben, Erdbebenkarten, die Literatur, Messungen über die Geschwindigkeit des Durchgangs der Erdbebenwelle durch verschiedene Gesteine und die Beschreibung eines selbstregistrirenden Seismometers liefern soll, ist uns bis jetzt nur auszugsweise (2) bekannt.

Geisirtheorie.

Macadam (3) sucht eine neue Geisirtheorie zu begründen, durch die Annahme, das in einen heifsen unterirdischen Raum sickernde Wasser nehme darin den sphäroïdalen Zustand an, und plötzliche Explosion desselben finde statt, wenn der Raum überfüllt sei und unmittelbare Berührung des Wassers mit den heifsen Wandungen eintrete. Die Hypothese ist unstatthaft (4) und nach der so einfachen Erklärung von Bunsen (5) überflüssig.

(1) Report of the 20. meeting of the British Association for the advancement of Science, London 1851, 1. — (2) Froriep's Berichte über die Fortschritte der Nat. u. Heilk. 1852, Nr. 507; Instit. 1851, 335; Arch. ph. nat. XVIII, 236. — (3) Edinb. Phil. J. L, 222. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1850, 12 f. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1262.

Bezüglich der für die Bildungsgeschichte der in Gängen auftretenden Mineralien sehr wichtigen Versuche von Sénarmont, Daubrée und Durocher zur künstlichen Darstellung derselben, so wie bezüglich der auf trockenem Wege bewirkten von Ebelmen, verweisen wir auf diesen Jahresber., S. 12, 16 u. 17 und die dort mitgetheilten Citate.

Künstliche Bildung geologisch wichtiger Mineralien.

Ueber die in dem Jahresb. für 1850, S. 778 erwähnte, von B. Cotta beobachtete Erzgangbildung, die unter dem Schmelzraum in der Herdsohle eines Flammofens in oft bis zu 2″ erweiterten Spalten vorkam, hat derselbe (1) ausführlichere Nachrichten und zugleich Analysen zweier gebildeten Producte von Plattner mitgetheilt, und zwar A eines blumig-blätterigen, bleigrauen Productes, das über einem dem Bleiglanz genau entsprechenden krystallinischen Erze lag, welches geringe Mengen von Kupfer, Antimon und Silber enthielt, und B eines dem Kupferkies sehr ähnlichen Erzes.

Bildung von Schwefelmetallen in Hohöfen.

	S	Cu	Pb	Fe	Sb	Ag	Ni	Summe
A	17,400	41,928	38,600	0,367	0,655	1,100	—	100,050
B	33,332	20,365	1,708	41,650	0,965	0,095	1,180	99,295

A entspricht der Formel $9\,Cu_2S + 5\,PbS$; B giebt $Cu_2S, FeS + Fe_2S, FeS$ (Kupferkies = $Cu_2S + Fe_2S_3$; also weniger Fe). Der Zinkblende ähnliche Tetraëder in Drusen bestanden aus einer Verbindung von Schwefelblei, Schwefelkupfer und Schwefelantimon. Die während zwei Jahren auf der Hütte umgegangenen Schmelzarbeiten hatten in Roharbeit, Kupfersteinspurarbeit, Batzen- oder Extractionsrückstandschmelzen, Kupferroharbeit und bleiischer Arbeit bestanden. Da einige der gebildeten Verbindungen als solche nicht sublimirbar sind, z. B. der Kupferkies, andere nicht schmelzbar, z. B. der Bleiglanz, so läſst sich nicht sicher entscheiden, ob diese Gänge Producte heiſsflüssiger Infiltration, oder einer Sublimation nach unten, oder beider zugleich sind. Jedenfalls sind sie feuerigen Ursprungs. Es konnten auch die vorliegenden Verbindun-

(1) Gangstudien II (Separatabdruck), Freiberg 1851.

Bildung von Schwefelmetallen in Hohöfen.

gen zum Theil erst durch spätere Umwandlungen an Ort und Stelle entstanden sein. Plattner erklärt die Entstehung der in horizontal liegender Mauerfuge unter einander folgenden Lagen von Schwefelkupfer und Blei und Schwefelblei dadurch, dafs erst die ganze Spalte durch sublimirten Bleiglanz erfüllt war, und später bei einer Kupferarbeit Kupfer eindrang, dieses von oben herein sich mit dem Bleiglanz verband, indem es einen Theil des Bleis vertrieb, welches unten abflofs. Der Bleiglanz konnte auch dadurch enstanden sein, dafs geschmolzenes Blei metallisch niederdrang und später Schwefel hinzutrat. Cotta hält dagegen eine flüssige Infiltration für wahrscheinlicher.

Vertheilung der Mineralquellen nach orographischen und geologischen Verhältnissen.

In einem Berichte (1) über eine Abhandlung von Ormancey (2), in welcher derselbe die Mineralquellen Frankreichs in eine Anzahl von Gruppen theilt, die mit den Bergsystemen und Flufsgebieten zusammenfallen, glaubt Deville, der Secretair der von Dumas eingesetzten *Commission de l'Annuaire des eaux de la France*, dafs eine Eintheilung nach Regionen eine natürlichere sei, welche sich indessen nach den grofsen orographischen und geologischen Linien richten. Hiernach können in Frankreich gewisse Gruppen sowohl in Bezug auf die mittlere Zusammensetzung ihrer Mineralquellen, wie auf ihre Orographie unterschieden werden. *a* ist die mittlere Zusammensetzung der festen Bestandtheile der Mineralquellen, welche dem Systeme der Pyrenäen parallel sind, mit vorherrschenden Sulphaten; *b* derjenigen, welche nach der Richtung der Hauptalpen in dem Dep. des Landes und in dem Dep. de l'Hérault zwei Reihen bilden, wo die Chlorüre vorherrschen; *c* ist die mittlere Zusammensetzung der Quellen von Centralfrankreich (Auvergne, Cantal, Ardèche) mit vorherrschenden alkalischen Bicarbonaten; *d* die der Alpen und von Corsica; *e* die der

(1) Compt. rend. XXXIII, 3; Instit. 1851, 219; Bull. géol. [2] IX, 42; Arch. ph. nat. XVIII, 59; über denselben Gegenstand vgl. Dumas in Compt. rend. XXXIII, 182; Instit. 1851, 265; J. pharm. [3] XX, 251. — (2) Kurzer Ausz. in Compt. rend. XXXII, 945.

Haute-Saône, des Jura und der Vogesen, mit alkalischen Chlorüren; *f* die symmetrisch gestellten und geologisch analogen Gruppen der Dep. de l'Ardenne und du Hainaut auf der einen, und *g* der Bretagne auf der anderen Seite, mit vorherrschenden Bicarbonaten der Erden und des Eisens.

Vertheilung der Mineralquellen nach orographischen und geologischen Verhältnissen.

	Sulfate	Bicarbonate	Chlorüre	Silicate und Kieselerde	Mittlere Menge im Liter Wasser
a.	58,97	26,79	11,64	2,60	
b.	17,60	13,24	68,92	0,24	
c.	7,81	74,68	14,48	3,03	3grm,631
d.	42,38	22,16	34,24	1,22	1 ,889
e.	14,29	16,10	67,48	2,13	2 ,647
f.	5,71	49,41	43,44	1,44	1 ,167
g.	30,09	33,38	23,93	7,60	0 ,449

Auflösende Wirkung atmosphärischer Wasser auf Kalk- und Gypsformationen.

Ebelmen (1) bespricht die auflösenden Wirkungen durchsickernden Wassers auf geschichtete Gesteine, hauptsächlich auf Gyps und Kalkbildungen verschiedenen Alters. In dem Keuper der Haute-Saône liegt die Lettenkohle auf dichten Gypsmassen. In ihren unteren Theilen ist sie durch Gyps cementirt, während in den oberen Theilen und am Ausgehenden der Gyps durch Auflösung verschwunden ist, und an seiner Stelle ein Mergel als Residuum vorkommt, der sich in vielen Biegungen und Krümmungen, als Folge der Auflösung, um Gypsmassen herumlegt, die durch ihre Stellung von derselben unberührt blieben, oder der Mergel liegt auch unmittelbar auf Muschelkalk auf, indem der Gyps ganz verschwunden ist. Auch die linsenförmigen Gypsmassen im Pariser Becken verdanken nach Ebelmen ihre Gestalt der Auflösung, indem sie ihre gröfste Mächtigkeit unter dem Gipfel der Hügel haben, wo sie vor dem Sickerwasser am meisten beschützt waren, und am dünnsten nach den Berggehängen zu sind. Aehnliches findet sich in Kalkschichten, wo nicht nur Erosionen, sondern Biegungen und Krümmungen dieser Wirkung zuzuschreiben sind. Auf sehr reinem Kalksteine ist die Dammerde dünn, weil

(1) Compt. rend. XXXIII, 678; Instit. 1851, 409; Arch. ph. nat. XIX, 74; J. pr. Chem. LV, 175.

Auflösende Wirkung atmosphärischer Wasser auf Kalk- und Gypsformationen.

gar kein Residuum zurückgeblieben ist. Im Jurakalk finden sich mächtige Kalkschichten von blauer Farbe, welche grofse Mandeln darstellen und die fern von den Schichtungsflächen oder Spalten am dicksten sind. Sie gehen in gelbliche Kalke über, wo die Sickerwasser leicht Zutritt hatten. Die blaue Farbe rührt von überall verbreitetem Schwefelkies her, der in den blauen Kalken des unteren Ooliths $\frac{3}{1000}$ beträgt. Die gelben Kalke verdanken ihre Färbung der Oxydation des Schwefelkieses. Die Bildung dieser Schwefelkiese, die in allen geologischen Epochen Statt gefunden hat, und noch fortdauert, hat nach Ebelmen durch das Freiwerden des Sauerstoffs einen wichtigen Einflufs auf die Erhaltung der normalen Zusammensetzung der Atmosphäre ausgeübt.

Wirkung von schwefelsäurehaltigem Wasser auf Trachyt.

Acosta (1) theilt interessante Beobachtungen über die zerstörenden und nivellirenden Wirkungen von Schwefelsäure haltendem Wasser auf den Hornblende-Trachyt mit, der in der Nähe der Berge Tolima und Ruiz einen grofsen Theil der Cordilleren von Venezuela bildet. Es entstehen in Folge dieser Zersetzungen Loslösungen und Schlammströme, welche sich von Zeit zu Zeit bis in die Ebene an die Ufer des Magdalenenstromes stürzen, grofse Findlingsblöcke und im Jahre 1845 auch Eisschollen von dem auf dem Ruiz befindlichen Gletscher in die heifse Ebene bringen. Das Material der Schlammströme ist ein vollständiges Trachytconglomerat.

Einflufs des organischen Lebens auf Schlamm- und Sedimentsbildungen.

Ehrenberg (2) untersuchte den Einflufs des organischen Lebens auf die Schlamm- und Sedimentbildung verschiedener grofser Flüsse. In dem Schlamm des Mississippi fand er 44 Polygastrica, 37 Phytolitharia und 2 Süfswasserpolythalamien. Die festen Bestandtheile in dem Wasser des Mississippi betragen bei Memphis 147 Cubikfufs, im Nil $130\frac{9}{10}$ Cubikfufs und im Ganges 557 Cubikfufs in der Se-

(1) Bull. géol. [2] VIII, 493; Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 89. — (2) Berl. Acad. Ber. 1851, 324; Arch. ph. nat. XIX, 240.

cunde. Die Proportion des organischen Lebens in diesem Schlamme beträgt im Mississippi $\frac{1}{30}$ bis $\frac{1}{35}$ oder 2 bis 3 Cubikfuſs, im Nil $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{10}$ oder 6 bis 13 Cubikfuſs, und im Ganges $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{4}$ oder 69 bis 139 Cubikfuſs in der Secunde. Der Schlamm des Nils enthält neben gold- oder silberglänzenden Glimmerblättchen 160 Phytholitharien.

Bildung von Lehm, Thon u. a. aus zersetztem Dolerit und Basalt.

R. Ludwig (1) schreibt mit Recht verschiedenen Bildungen von Lehm, Thon, Kalksinter, Kieselsinter, Opal, Hornstein, Kieselhölzern, welche am südöstlichen Abhang des Vogelsberges in der Obergrafschaft Hanau vorkommen, einen Ursprung aus der Zersetzung der dortigen Dolerite (2) und Basalte zu, in und auf welchen sie gelagert sind, eine Zersetzung, die zum Theil durch die Einwirkung der Atmosphäre und der atmosphärischen Niederschläge, zum Theil durch Gasexhalationen als letzten Aeuſserungen vulkanischer Thätigkeit vor sich ging. Er hat diese Ansicht durch die Ergebnisse von Analysen näher begründet. Ein aus Basalt hervorgegangener Lehm enthielt : Quarzkörnchen 0,45, Augitkörnchen 0,30, Eisenoxydhydrat 6,64, Thonerde 7,62, Labradorstaub 84,99 pC. Ein gelber Thon enthielt Wasser 10,01, Eisenoxydhydrat 6,81, Thonerde 8,08, Labradorstaub 75,10 pC. Der Labradorstaub hatte folgende Zusammensetzung : Kalkerde 2,25, Natron und Kali 3,5, Eisenoxyd 1,0, Kieselerde 76, Thonerde 15,25, Wasser 2 pC. Sand und Geröllschichten, die mit diesen Bildungen vorkommen, scheinen aus der Zerstörung der oberen, ein grobes Conglomerat bildenden bunten Sandsteinschichten entstanden zu sein, indem der dortige bunte Sandstein 2 bis 5 pC. Feldspath enthält und durch sein aus Thon und Glimmer bestehendes Cement Substanzen besitzt, die mit Beihülfe des aus der Zerstörung des Augits und Labradors hervorgehenden Thones, die die Sandkörner einhüllenden Letten-

(1) Jahresber. der Wetterauischen Gesellschaft 1850 bis 1851, 9, 49. — (2) Der Dolerit des Schwarzenschlags bei Schlüchtern besteht nach Ludwig aus 4,4 Magneteisen, 7 Augit, 88,6 pC. Labrador.

Bildung von Lehm, Thon u. a. aus zersetztem Dolerit und Basalt.

massen erzeugen konnten. — Ein Letten an der Breitfirst, welcher Braunkohle bedeckt, ist ebenfalls aus der Zerstörung des Dolerits hervorgegangen. Er enthält : Kohlens. Kalk 1,19, Thon 7,73, Eisenoxydhydrat 8,56, Feldspath 85,52. — Auch viele Löfsschichten der Wetterau, welche Pflanzen- und Thierreste führen, sind ohne Zweifel auf diese Weise entstanden, und bilden sich noch, indem Labradorstaub durch abrinnende Wasser über Wiesenboden geführt wird, seine Körnchen sich zwischen den Halmen festsetzen, und wenn Wasser hinzufliefsen, die über Sandstein und Muschelkalk geströmt sind, Quarz und kohlens. Kalk zur Lehmablagerung hinzukommt. Die Schneckengehäuse gehörten Thieren an, welche sich für den Winterschlaf im Grasboden vergruben. — Wo der Rasenboden zerstört wird, hört die Lehmbildung auf. Der Lehm verwandelt sich allmählig in Thon, es scheiden sich Chalcedon, Kalk und Mergelsinter, Eisenoxydhydrat in dünnen Lagen ab. Solche Lehmlager enthalten bei Saalmünster A, bei Steinau B

		im oberen Theile	im unteren Theile		links der Kinzig	rechts der Kinzig
Labradorstaub	A.	84,56	88,60	B.	80,72	62,0
Thonerde		7,74	8,04		5,82	2,3
Eisenoxydhydrat		7,70	2,36		3,31	2,5
Quarzsand		—	—		10,15	36,0

Das interessante Vorkommen eines erdigen phosphors. Kalks (Osteoliths) als Zersetzungsproducts des Dolerits des Vogelsgebirges, welches C. Bromeis beschrieben (1), dürfte hier auch noch Erwähnung verdienen.

Entstehung der Quarzblöcke an der Grenze von Buntsandstein und Basalt.

Das in grofsen Blöcken an der Grenze zwischen Basalt und Buntsandstein vorkommende Kieselgestein (2) der

(1) In der S. 813 angef. Abhandl. — (2) Solche Blöcke kommen oft in unserer Gegend (Giefsen) unter Verhältnissen im s. g. Diluvialsand, Geröllen und Thon vor, wo sie als an Ort und Stelle gebildete Aggregate der in der Gebirgsfeuchtigkeit circulirenden Kieselerde zu betrachten sind, oft auch als durch aufgelöste Kieselerde in ungemein feste Quarzite verkittete Theile des Sandes, in welchem sie noch liegen, oder auch frei von ihren lockeren Umgebungen, die durch die Atmosphärilien entfernt wurden. Auch in den Thon- und Grauwackeschiefern des Uebergangsgebirges finden sie sich, und sind auch hier an Ort und Stelle entstanden.

Entstehung der Quarzblöcke an der Grenze von Buntsandstein und Basalt.

Wetterau und des Vogelsberges, welches zwischen Eisenkiesel und Hornstein in der Mitte steht, das man wohl früher als Trappquarz bezeichnete und für Frittungen eines thonigen Sandsteins beim Durchbruche des Basaltes angesehen hat, und wozu auch ein Theil der bekannten Münzenberger Gesteine gehört, wird von R. Ludwig (1) gewifs mit Recht als ein Erzeugnifs kieselerdehaltiger Quellen angesehen, da die Hitze des Basaltes wohl das Nebengestein auf 3 bis 4 Fufs mürbe brennen, das Eisenoxyd des Sandsteins mit dem Quarz zu kiesels. Eisenoxydul vereinen und ihm eine säulenförmige Structur ertheilen, aber niemals die Kieselerde fritten könne. Dies geht auch aus Gneus- und Graniteinschlüssen aus den Doleriten der Breitfirst hervor, die immer nur mürbe gebrannt sind, wobei der Glimmer zu perlgrauen Kügelchen geschmolzen, der Feldspath ohne Formveränderung porcellanartig geworden, der Quarz aber nur zersprungen und selbst nicht einmal an den Berührungsflächen mit dem Feldspath zusammen gefrittet ist. Ludwig hält sich nach Versuchen im Schmelzfeuer des Schwarzenfelser Schmelzofens (1500° C.), wobei Gneusstücke ganz denen im Dolerite ähnlich wurden, für berechtigt, dem aufbrechenden Dolerit keine höhere Hitze zuzuschreiben. Die Gestellsteine des Bieberer Schmelzofens, wo diese bunten Sandsteine jahrelang die Hitze des schmelzenden Gufseisens aushielten (1625° C.), wurden nur mürbe, während Dolerit und Basalt im Schwarzenfelser Ofen bei 1500° C. zum dünnflüssigsten Glase schmolzen.

Bildungsgeschichte der Achatmandeln.

G. A. Kenngott (2) hat die Bildungsgeschichte der Achatmandeln in den Melaphyren, besonders der von Theiss in Tyrol, ausführlich behandelt. Die Ergebnisse seiner Untersuchungen stimmen im Allgemeinen mit denen von Nöggerath und Haidinger (3) überein, und wir verweisen

(1) Jahresber. der Wetterauischen Gesellschaft, 1850 bis 1851, 38. — (2) Naturwiss. Abhandl., herausgegeb. von Haidinger, IV, 71. — (3) Jahresber. f. 1850, 781. 784.

Bildungsgeschichte der Achatmandeln.

deshalb auf die betreffende Abhandlung. — F. Leydolt (1) untersuchte das Verhalten der Chalcedonkugeln und Achate gegen wässerige Flufssäure, welche zwar nicht den Quarz, aber andere, oft amorphe Schichten von verschiedener chemischer Zusammensetzung auflöst, und Vertiefungen zurückläfst. Solche Schichten finden sich auch in den Bandachaten und Holzopalen. Welches diese auflösbaren Bestandtheile seien, erfährt man durch zwei Analysen von Redtenbacher, der einen grauen Chalcedonachat von Ungarn zusammengesetzt fand aus : 98,87 pC. Kieselerde, 0,62 pC. kohlens. Kalk, 0,53 pC. Eisenoxyd; einen roth und braun gefärbten Bandachat von Kunersdorf aus : 98,91 pC. Kieselerde, 0,31 pC. kohlens. Kalk, 0,72 pC. Eisenoxyd. Die ungelösten Schalen bestanden fast nur aus Quarz, und bildeten etwas mehr als die Hälfte dieser Achate. Aehnlich behandelte Leydolt Gangquarze, Schriftgranite und andere quarzhaltige Felsarten, wodurch deren Structur sehr offen gelegt wurde, indem sich z. B. bei dem Schriftgranit der Feldspath löst, der Quarz aber zurückbleibt. Er erfand zugleich ein Verfahren, die so behandelten Gesteine bildlich darzustellen, indem er die geschnittenen und geätzten Steinplatten unmittelbar in der Buchdrucker- oder Kupferdruckpresse abdruckte, und so entweder Hochdruck oder Tiefdruck erhielt, oder sich auch der Galvanoplastik oder der Stereotypie bediente. Die mitgetheilten Probedrücke sind ausnehmend zierlich, und das Verfahren ist eine wirkliche Bereicherung der Hülfsmittel zum Untersuchen der Structurverhältnisse solcher aus verschieden löslichen Gemengen zusammengesetzten Gebilden und Gesteinen (2).

Kuglige Gesteinsstructur.

In Siebenbürgen und in der Wallachei findet sich nach K. Foith (3) in einem der mittleren Tertiärbildung ange-

(1) Jahrb. der k. k. östr. geol. Reichsanstalt 1851, II, 121. — (2) Schon früher hat Kobell eine ausführliche Mittheilung über die Aetzung der Achate gegeben in Münchener gelehrt. Anzeig. 1845, 307 und J. pr. Chem. XXXVI, 307; vgl. Jahrb. der östr. geol. Reichsanstalt 1851, IV, 169. — (3) Aus Verhandl. d. Siebenbürg. Vereins f. Naturwissensch. 1851, 136 in Froriep's Berichten über die Fortschr. d. Nat. u. Heilk. 1852, 439.

Kuglige Gesteinsstructur.

hörigen Molassesand, im Hängenden und Liegenden der dortigen Steinsalzablagerungen, die Kugelform für sich oder in verschiedenen Combinationen als eine sehr beständig vorkommende und einen gewissen geologischen Horizont einnehmende Gesteinsstructur. Die Kugeln sind concentrisch schalig gebildet und enthalten reichliche Beimengung von krystallinischem kohlens. Kalk, wefshalb sie auch Foith als Kalkconcretionen betrachtet, deren Kalk von den höher gelagerten Kalkmergelschichten herrührt. Die einzelnen Kugeln sind gewöhnlich durch Kalkschnüre in Verbindung, an denen sich hier und da Wülste als Anfänge der Kugelbildung zeigen.

Versteinerungsprocefs.

Marcel de Serres (1) theilt weitere Beobachtungen über den jetzt noch vorgehenden Versteinerungsprocefs mit (2), fügt indessen dem bereits Bekannten nichts Neues hinzu.

Bildung der Anthracite und natürlichen Coaks.

Bei Bischofsheim vor der Rhön wird ein Braunkohlenlager durch drei parallele Basaltgänge durchsetzt, die an den Saalbändern sehr aufgelöst sind und Schwefelkieskrystalle enthalten, welche sich auch ausnehmend häufig in der Kohle finden, wefshalb das Kohlenklein meist brennt. Die Kohlen sind durch die Berührung des mächtigsten Basaltganges in schaumige Coaks verändert, in der Nähe der beiden andern Gänge dagegen trifft man prismatische Glanzkohle. R. Ludwig, der diese Verhältnisse beschrieben (3), hält es für wahrscheinlich, dafs ein anderes Agens als Hitze diese Umänderungen bewirkte, glaubt, dafs die aus den Kiesen entstandene Schwefelsäure dies gethan habe, und wiefs durch Versuche nach, dafs dieselbe aus der holzigen Kohle eine beträchtliche Menge eines moderartigen Stoffes auflöst und sie in einen der Glanzkohle ähnlichen erdigen Stoff verwandelt, und durch die Reduction des schwefligs.

(1) Ann. sc. nat. XV, 6; XVII, 2; Arch. ph. nat. XIX, 245. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1288. — (3) Jahresber. d. Wetterauischen Gesellsch. 1850 bis 1851, 47.

Bildung des Anthracits und natürlicher Coaks.

Gases in Schwefel, welcher mit dem Eisenoxydule des Basaltes und Thones Schwefelkies darstellte, vorzugsweise die Wasserstoffverbindungen der Braunkohle verzehrt worden und reiner Kohlenstoff in Form der schaumigen Coaks übrig geblieben sei. Durch Hitze werde die Braunkohle nur in pulverförmige, nicht in schaumige Coaks verwandelt.

In dem Kohlenbassin von Commentry befindet sich nach Ch. Martins (1) die Steinkohle im Contact mit einem als verändertem Domit (2) betrachteten Gestein, das nach Martins dieselbe unter Luftabschlufs und unter einem starken Druck der 60 Meter mächtigen aufliegenden Kohlenformation in eine anthracitähnliche Substanz verwandelt hat. Dieselbe hat nach Hugard ein spec. Gew. von 2,58, giebt nach Jacquelain bei der Destillation weder Theer noch eine andere ölige Substanz. 100 Kilogr. gaben beim Glühen 212,5 Liter von einem Gasgemisch, welches vom Anfang bis zum Ende der Operation bestand aus

H	CO	CO_2	Summe
116,875	74,375	21,250	212,500 Liter.

Der Sauerstoff des Kohlenoxyds und der Kohlensäure und der Wasserstoff fanden sich genau in dem Verhältnifs, um Wasser zu bilden, waren indessen nach Jacquelain nicht als Wasser vorhanden, da sich dieses sonst zuerst verflüchtigt haben würde, sondern hatten sich bereits durch die Einwirkung des vulkanischen Gesteins unter einem Druck von 60 Metern Steinkohle zersetzt. Die Veränderung kommt ganz mit der überein, welche fette Steinkohlen durch Destillation in einem verschlossenen Gefäfse erfahren (3). Rivière glaubt dagegen (4), dafs dieser Anthracit nicht die Charaktere wahrer Coaks biete, sondern durch die Entzündungen des Bergwerkes von Commentry verändert sei.

(1) Bull. géol. [2] VIII, 17. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 808. — (3) Jacquelain, Composition de quelques anthracites, Ann. ch. phys. LXXIV, [2] 200. — (4) Bull. géol. [2] VIII, 23.

Dornsteine.

Eine Analyse zweier Dornsteine aus den Gradirwerken von Nauheim (a) und von Höppe bei Werl (b) durch G. Bischof (1) verdienen hier eine Erwähnung.

	Kohlens. Kalk	Kohlens. Magnesia	Eisenoxyd	Eisenhaltige Kieselerde
a.	98,82	0,12	0,92	0,14
b.	94,31	1,35	2,43	1,91

a. ergab beim Auskochen von 100 Grm. mit Wasser und nach dem Abdampfen nur eine unwägbare Menge löslicher Salze; Reagentien zeigten nur eine Spur von Gyps und kaum etwas mehr Chlornatrium. Bei b. konnten die löslichen Salze gleichfalls nicht bestimmt werden; die Reaction auf Gyps und Kochsalz war etwas stärker, als beim vorigen.

Ungeschichtete Gesteine. Entstehungsweise des Granits u. a.

Es war zu erwarten, dafs G. Bischof (2) aus seinen Untersuchungen und Erörterungen in der chemischen Geologie zu dem Resultat gelangen würde, dafs die quarzreichen krystallinischen Gesteine, der Granit, Syenit, der Quarzit u. s. w. auf nassem Wege vorgegangene Umbildungen anderer Gesteine oder Absätze sind, und zwar ist seine Ansicht die, dafs aus einem aus reiner Feldspathmasse bestehenden sedimentären Gestein durch Metamorphose Glimmer entstanden sei, während der nicht umgewandelte Feldspath zum Krystallisiren gekommen und Quarz ausgeschieden wurde. Bestehe das sedimentäre Gestein nicht aus reiner Feldspathmasse, fehle es an Alkalien, so werde, wenn sich dasselbe gleichwohl in Glimmer umwandele, um so mehr Kieselsäure ausgeschieden, je weniger die Alkalien betragen, und um so quarzreicher werde der Granit, und noch quarzreicher, wenn das Gestein schon freie Kieselsäure enthält. Sedimentäre Gesteine solcher Art seien aber die meisten Thonschiefer. Selbst wenn die genannten Gesteine als eruptive Massen hervorgetreten seien, so könne der Quarz doch nie das Resultat einer Erstarrung sein, indem aller Quarz auf Erden ein Zersetzungsproduct von Silicaten auf nassem Wege sei. Auch der Glimmer ist nach Bischof

(1) Lehrb. der chem. und physik. Geologie, Bd. II, 1048. — (2) Lehrb. der chem. und physik. Geologie, Bd. II, 5. Abth., 1297 f.

Entstehungsweise des Granits u. a.

unter allen Umständen die Folge von Umwandlungsprocessen auf nassem Wege (1). Wir verweisen auf die in diesem Jahresberichte bereits angeführten Arbeiten und auf das Werk von Bischof selbst.

Th. Scheerer (2) setzt die Polemik gegen Durocher bezüglich der Entstehungsweise des Granits (3) fort. Die Arbeit ist keines gedrängten Auszugs fähig, weshalb wir auf dieselbe selbst verweisen.

Zirkonsyenit.

Hausmann (4) hat den Zirkonsyenit des südlichen Norwegens einer neuen Untersuchung unterworfen. Er fand, dafs die Hornblende desselben eine Abänderung des Arfvedsonites ist, mit einem spec. Gew. (in dem Laurviger Zirkonsyenite) von 3,267 bis 3,290, was wohl etwas zu niedrig sei, da etwas Feldspath und zarte Glimmerschuppen nicht davon zu trennen sind. Sie schmilzt weit leichter als die basaltische Hornblende. Neben dieser findet sich auch zuweilen gemeine Hornblende, die sich von dem Arfvedsonit durch ihre schwärzlichgrüne Farbe, durch den grünlichgrauen Strich und den in das Perlmutterartige geneigten schwachen Glanz unterscheidet. Theils ist sie vom Arfvedsonit getrennt, theils mit ihm verwachsen, und derselbe bildet dann das Aeufsere der Hornblendeparthieen. Der Quarz fehlt in der Regel ganz und findet sich erst da in gröfserer Menge, wo der Syenit an den Granit grenzt. Der Glimmer findet sich nicht selten, und ist stets von dunkler, gewöhnlich tombackbrauner oder pechschwarzer Farbe. Im Gemenge mit Arfvedsonit haben die Glimmerschuppen die Lage von 0 P, und derselbe erscheint dadurch im Querbruche mit glänzenden Flecken. Das quantitative Verhältnifs der Gemengtheile ist verschieden. In dem Laurviger Syenite beträgt nach dem Augenschein der Feldspath $\frac{3}{4}$, die Hornblende $\frac{1}{4}$. Dem entspricht die Bestimmung

(1) Lehrb. der chem. und physik. Geologie, Bd. II, 5. Abth., 1426. — (2) Bull. géol. [2] VIII, 500. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 787. — (4) Separatabdruck aus Abhandl. der Königl. Gesell. der Wissensch. zu Göttingen, Bd. V; im Ausz. Instit. 1851, 288.

durch das spec. Gewicht. Dasselbe beträgt bei dem Zirkonsyenite mit rothem Feldspath 2,702 bis 2,744, bei dem mit graulichem Feldspath 2,725 bis 2,824, und das mittlere spec. Gewicht ist 2,749. Das mittlere spec. Gewicht des Feldspaths ist 2,59 und das des Arfvedsonits 3,28. Hiernach ergiebt eine Berechnung 0,72 pC. Feldspath. In dem Hakkedaler Syenite ist die Quantität des Arfvedsonits $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ des Ganzen. Noch geringer ist die Menge desselben in dem Maridaler Syenit, was auch die Analyse desselben von Wiesnaes unter Scheerer's Leitung bestätigt (1). Er bestand aus 66,39 Kieselerde, 13,79 Thonerde, 3,61 Eisenoxyd, 2,03 Kalkerde, 1,03 flüchtige Theile, 13,15 Alkali (aus dem Verlust). Auch porphyrartig kommt dieser Syenit vor, und neben dem Orthoklas findet sich in ihm noch grünlicher Oligoklas. Besonders ausgezeichnet ist der Laurviger Zirkonsyenit durch eine grofse Menge seltener Mineralien. Es sind bis jetzt schon 51 Mineralkörper aus ihm bekannt, und in ihnen finden sich 32 von den bekannten Elementen. Die Mineralien sind folgende: Bleiglanz, Zinkblende, Molybdänglanz, Schwefelkies, Kupferkies, Kibdelophan (Titaneisenstein), Quarz*, Karneol, Brauneisenstein, Magneteisen, Zirkon*, Talk, (Akmit, Aegyrin), Hornblende, (Strahlstein, Arfvedsonit), Thallit*, Granat*, Beryll*, Eläolith*, Feldspath*, Albit*, Oligoklas, Glaukolith, Glimmer*, Steinmark, Thorit, Krokydolith, Apophyllit, Desmin, Zeolith, Analcim, Eudnophit, Chlorit, Katapleiit, Orangit, Leukophan, Sodalith*, Cancrinit*, Wöhlerit, Mosandrit, Sphen*, Tritomit, Polymignit, Pyrochlor*, Yttertantal, Eukolith, Apatit*, Kalkspath*, Flufsspath*. Die mit * bezeichneten 19 kommen auch im Miascit des Ilmengebirges vor; dieser besitzt aber 10 eigne, im Zirkonsyenit bis jetzt nicht wahrgenommene Mineralien, nämlich Graphit, Korund, Tschewkinit, Biotit, Topas, Turmalin, Mengit, Aeschynit, Uranotantal, Monazit. Die Mineralien finden sich besonders an den äufseren Theilen des

Zirkonsyenit.

(1) Aus Nyt Magazin for Naturvidenskaberne V, 3. Heft, 1847, 316.

Zirkonsyenit. Syenitmassivs, und in grofskörnigen Gangmassen. Einige sind durch die ganze Masse vertheilt, namentlich Quarz, Glimmer und Zirkon. Durch Euritporphyr finden Uebergänge des Zirkonsyenits in Granit statt. In dem ersten findet sich neben dem Feldspath noch Oligoklas, und zwar nimmt er, wenn beide in Berührung sind, stets den inneren Raum ein, was bei den Rapakivi umgekehrt ist. Auch mit den oft porphyrartigen Melaphyren der Umgegend von Christiania steht der Zirkonsyenit in einer petrographischen Verwandtschaft, da in diesen ebenfalls Oligoklas vorkommt. In denselben findet sich aufserdem noch Augit, und ihre dunkle Farbe rührt ohne Zweifel von diesem her. In der Grundmasse eines solchen Gesteins am Holmestrand fanden sich 65,8 Augit und 34,2 pC. Oligoklas, in der Grundmasse desjenigen aus der Gegend von Christiania 45,6 pC. Augit und 54,4 pC. Oligoklas, nach einer Berechnung aus dem spec. Gewicht, das an den ersteren = 3,036, in dem letzteren = 2,962 gefunden, während das spec. Gewicht des Augits zu 3,286 und das des Oligoklas zu 2,650 angenommen wurde. Von aufserwesentlichen Gemengtheilen findet sich in ihnen nur noch eingesprengtes Magneteisen, nie Olivin oder Quarz.

Pechsteinporphyr. C. T. Jackson (1) untersuchte einen Pechsteinporphyr von der Isle Royale am Obersee, der dort als Geschiebe vorkommt. Sein spec. Gewicht ist 2,375, seine Härte 5,5; er schliefst Krystalle von glasigem Feldspath ein und enthält zuweilen Mandeln von kohlens. Kalk, die von einer jaspisartigen rothen Rinde und einer dünnen Lage von Chlorit umgeben sind. Die Grundmasse bestand aus 67,90 Kieselerde, 11,20 Thonerde, 6,40 Eisenoxyd, 3,10 Kalkerde, 0,80 Manganoxyd, 2,61 Natron, 8,00 Wasser, Summe 100,01.

Weifsstein. F. Hornig (2) untersuchte mehrere in der Gegend von Krems (Niederösterreich) vorkommende Weifssteine. A. aus

(1) Sill. Am. J. [2] XI, 401. — (2) Wien. Acad. Ber. VII, 583 (1851, November).

Weißstein.

einem Granitgang, der sogenannten Teufelsmauer, zwischen Spitz und Schmallenbach; schmutzig-weifs, feinkörnig, verhältnifsmäfsig leicht zerreiblich, und ohne weitere Einschlüsse. B. auf dem Wege von Aggsbach nach Gurhof; graulich-weifs, sehr feinkörnig, schwer zerreiblich, mit rothen Punkten (Granaten) und blauen (Cyanit). C. Steinbruch bei Unterbergern, einem am südlichen Donauufer, südlich von Mautern gelegenen Orte; feinkörnig, weifs und leicht zerreiblich, sonst wie der vorige. D. von Markt Strafs, nordöstlich von Krems; zeigt alle Uebergänge von schmutzigem Dunkelgrün bis ins Weifse; oft mit Quarz und Feldspath von der Gröfse einer Erbse. Von A. waren in Salzsäure nur 0,255 pC., von B. 0,703 pC., von C. 3,111 pC., von D. 13,624 pC. löslich.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	NaO	KO	Fe_2O_3	PO_5	MgO
A.	81,818	7,014	2,727	1,450	0,969	—	3,921	—	—	—
	81,727	7,025	2,742	1,432	7,985	2,038	—	—	—	—
B.	73,177	8,053	6,849	2,346	1,205	—	7,102	1,268	Spur	—
	72,897	8,411	6,686	2,301	1,150	—	7,117	1,438	Spur	—
C.	73,672	11,867	6,126	1,841	2,214	2,369	—	—	Spur	—
	73,754	11,957	6,526	1,825	2,214	—	1,495	—	Spur	—
D.	53,615	12,842	9,140	Spur	5,094	7,022	—	—	3,358	4,384
	53,700	12,833	9,130	Spur	4,938	—	3,890	—	3,582	4,200

Grünsteine.

G. Bischof hält es, nach einer Menge von Untersuchungen, auf die wir hier verweisen müssen (1), für eine vergebliche Mühe, die Grünsteine classificiren zu wollen, indem sie eine Reihe bilden, deren einer Endpunkt Augitporphyr oder Melaphyr mit erkennbarem Augit und Labrador und deren anderer Diorit oder Syenit mit erkennbarer Hornblende sei. Auch könne man wohl nicht in den Grünsteinen nur Augit- und Hornblendegesteine voraussetzen, indem ihre grüne Farbe oft auch von Mineralien herrühre, die Umwandlungsproducte von Hornblende oder Augit und von den dieselben begleitenden Feldspathen seien. Prehnit, Epidot, Chlorit und ähnliche Eisenoxydulsilicat haltende

(1) Lehrb. der chem. und physik. Geologie, Bd. II, 4. Abth., 948.

Grünsteine. Mineralien, die in Gängen und Drusenräumen vorkommen, werden sich auch in der Masse der Gesteine als Umwandlungsproducte jener Mineralien mit anderen gemengt finden. Berücksichtige man, dafs der Augit in der Grundmasse der Melaphyre sich durch Ausscheidung von Kalkerde, mit oder ohne Aufnahme von Magnesia in Hornblende, und wahrscheinlich auch in Diallag, Bronzit und Hypersthen u. s. w. umwandeln könne, so dürfe es nicht befremden, wenn sich unzählige Combinationen dieser Verwandlungsproducte in den Grünsteinen vorfinden, und die mannigfaltigsten Uebergänge Statt finden. Bischof schlägt daher vor, den generischen Namen »Grünstein« beizubehalten, wo die Gemengtheile mineralogisch nicht mehr zu erkennen sind.

F. Sandberger (1) glaubt, dafs die nassauischen und westphälischen Grünsteine Gemenge von Labrador und Augit oder Hypersthen sind, also Diabas oder Hypersthenfels. Albit ist nur sporadisch, bisweilen mit dem Labrador zusammen eingewachsen, eigentlicher Diorit aber kommt nicht vor. Eingesprengt oder auf Klüften finden sich im Nassauischen folgende Mineralien : *Kalkspath*, bisweilen in Braunspath umgewandelt; *Albit*, auf Klüften, die bei Weilburg auch in die angrenzenden Schiefer übersetzen und dort gleichfalls Albit führen. Ueberall in der Gegend von Dillenburg, wo die Diabase mit Schiefern in Berührung kommen, findet sich ein Band von dichtem Albit, der auch in den Schiefern vorkommt. Albit und Kalkspath ohne die Kohlensäure haben die Zusammensetzung des Labradors, und Sandberger glaubt, beide seien aus dem Labrador hervorgegangen. Ferner *Epidot*, *Quarz*, weit seltner als Kalkspath, öfter Chalcedon, Eisenopal und Eisenkiesel, *Laumontit*. In den Formen des letzteren kommt Orthoklas vor. *Analcim*, zum Theil in Prehnit umgewandelt, *Chabasit*, *Heulandit*, *Prehnit*, *Aphrosiderit*, der letztere, sowie der Epidot,

(1) Jahrb. Miner. 1851, 150.

wohl Zersetzungsproducte des Augits, die vorhergehenden solche des Labradors.

Diorit und Glimmerdiorit.

Delesse (1) hat einige Diorite und Glimmerdiorite aus den Vogesen und anderen Orten beschrieben und zum Theil analysirt. 1. Einen quarzfreien Diorit von Fondromé (A), der aus Hornblende und Feldspath besteht, von derselben Zusammensetzung wie die des Diorits von Faymont (2). Er ist bald schieferig, bald körnig krystallinisch und bildet Uebergänge in Granit. — 2. Diorit von Rothau, lichtgrün und schieferig, sehr zähe. Er besteht aus einem feldsteinähnlichen Taig mit einzelnen Nadeln von Hornblende, und enthält zuweilen Drusen mit Albit, grünen Chloritblättchen, Epidot und Kalkspath. Die grüne Farbe des Taigs scheint von einem harten Chlorit herzurühren. Auch in den Pyrenäen sind ähnliche Diorite sehr häufig. Er verliert durch Glühen 0,67 pC., und enthält 50,83 Kieselerde, 6,57 Kalkerde, aufserdem Alkalien u. s. w. — 3. Von Dioriten anderer Orte in den Vogesen zeichnet sich besonders der von Fouday und Saint Blaise aus, der häufig Quarz und Glimmer enthält, und einen mit dem des Diorits von Faymont identischen Feldspath (3). — 4. Als wirklicher Glimmerdiorit *(Diorite micacée)* kann der von Clefcy in den Vogesen betrachtet werden. Er ist schwarzgrün, enthält Glimmer, vorherrschende Hornblende, Oligoklas, Orthoklas, kleine Mengen eines Eisenoxydulcarbonats nebst Eisenkies, und ist quarzfrei. Er ist von Gängen durchzogen, welche dieselben Mineralien und Quarz enthalten. Die Zusammensetzung des Oligoklas vgl. in diesem Jahresb., S. 781, die Analyse des Gesteins im Ganzen B. — Hauy bediente sich schon jenes Namens für ganz ähnliche Gesteine aus Oberägypten, die bei vielen ägyptischen Sculpturen des Louvre verwandt wurden. — 5. Ein ähn-

(1) Ann. min. [4] XIX, 149; Auszug in Froriep's Berichten über die Fortschritte d. Nat. und Heilk. 1851, Nr. 369, aus Karsten's Archiv 1851, XXIV, 280. — (2) Jahresber. f. 1849, 797. — (3) Jahresber. f. 1849, 748.

Diorit und Glimmerdiorit.

licher Diorit ist der von Fournet aus dem Gneifs von Vaugneray (Departement du Rhône) beschriebene Vaugnerit. Dieser ist sehr grobkörnig, reich an weifsem Oligoklas, schwarzgrüner Hornblende und braunschwarzem Glimmer in oft mehr als 0,01 Met. grofsen Lamellen; auch Quarz wird angeführt. Auch er enthält, gewöhnlich in der Nähe der Hornblende und des Glimmers, ein Eisenoxydulcarbonat und braust schwach mit Säuren. Sein Glühverlust ist 2,13 pC. Das spec. Gewicht betrug bei A. 2,945, bei B. 2,902.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	Cr_2O_3	MnO	CaO	MgO	NaO	KO	Fl	Glüh-verl.	Summe
A.	48,50	17,10	16,26	—	Spur	7,99	6,10 *)	2,20	1,05	—	0,80	100,00
B.	48,90	18,50	11,92	Spur	0,50	5,47	9,70 *)	2,35	1,26	0,20 †)	1,40	100,00

*) aus der Differenz. †) durch einen besonderen Versuch ermittelt.

Hornblendegesteine.

G. Bischof (1) untersuchte durch Aufschliefsen mittelst kohlens. Kali und Flufssäure eine Anzahl feinkörniger Hornblendegesteine, in denen eine gesonderte Analyse der Gemengtheile nicht Statt finden konnte. Auf seltenere und in geringer Menge vorkommende Bestandtheile wurde nicht besonders untersucht. Die Bestimmung des spec. Gewichts wurde im pulverförmigen Zustande vorgenommen. Die ersten vier sind quarzfreie, die anderen quarzhaltige Hornblendegesteine; doch wird das letztere nur aus der Analyse erschlossen. 1. Hornblendeschiefer von Miltitz in Sachsen; feldspathartige Gemengtheile sind nicht zu erkennen; kleine Hornblendenadeln liegen parallel der Schicht, auch scheint etwas Chlorit darin zu sein; braust nicht mit Säuren; im Wasserbade verlor er nur sehr wenig Wasser; spec. Gewicht bei 22°,75 C. = 3,008. — 2. Hornblendeschiefer von Hartmannsgrün bei Gieshübel in Böhmen; verlor im Wasserbade keine Spur von Wasser; er braust nicht mit Säuren; spec. Gewicht bei 21°,37 C. = 3,035. — 3. Hornblendeschiefer von Kalvola in Finnland, mit grofsen rothen Granaten; enthält neben den Hornblendenadeln etwas feinschuppigen Glimmer; braust nicht mit Säuren;

(1) Lehrb. der chem. und phys. Geologie, Bd. II, 4. Abth., 929.

Hornblendegesteine.

spec. Gewicht = 3,198. — 4. Hornblendegestein von Weidenthal am Fuſse des Melibocus; enthält ein weiſses, stark fettglänzendes Mineral, das nicht spaltbar ist, einen splitterigen Bruch hat und sich unter dem Wasser ritzen läſst, aber doch wahrscheinlich nach Bischof ein zersetzter Feldspath ist. Auch findet sich darin ein deutlicher Carlsbader Zwilling. Es braust mit Säuren, und es lösen sich 0,747 pC. kohlens. Kalk auf; das Gestein hält noch in der Siedhitze Wasser zurück; spec. Gewicht bei 19° C. = 2,947. — 5. Hornblendegestein aus dem Schönberger Thal; enthält neben schwärzlich-grüner Hornblende kleine bräunlichschwarze Glimmerblättchen und wahrscheinlich weiſsen feinkörnigen Orthoklas; es braust nicht mit Säuren; spec. Gewicht bei 25° C. = 2,820. — 6. Ein ähnliches Gestein im zerfallenen Zustande. Der Grund des Verlustes bei der Analyse lieſs sich bei mangelndem Material nicht ermitteln. — 7. Sehr feinkörniges Gestein, angrenzend an grobkörnigen Diorit, aus dem Steinbruche im Weidenthale, auf dem Wege von Zwingenberg nach dem Melibocus. Hornblende ist darin nicht sichtbar; braust in Pulverform etwas mit Säuren; spec. Gewicht bei 21°,6 = 2,814. — 8. Feldsteinporphyr-ähnliches Gestein zwischen Rammelsbuch und Alten-Glan in Rheinbaiern, von G. Rose als Syenitporphyr bezeichnet. Mikroscopische Drusenräume sind mit einem fleischfarbenen Mineral eingefaſst und im Inneren findet sich eine chloritähnliche grüne Masse; Salzsäure zieht 0,08 pC. Kalk aus; spec. Gewicht bei 19° C. = 2,687.

Aus diesen Analysen zieht Bischof den Schluſs, daſs in 1, 2, 4 neben der Hornblende sich ein dem Feldspath des Kugeldiorits von Corsica (1) ähnlicher Feldspath finde, also ein Anorthit oder eine Varietät desselben, in 3 aber ein kalkreicher Feldspath nicht zugegen sein könne, wegen der geringen Alkalimenge und der Höhe des specifischen Gewichts die Menge des Feldspaths überhaupt nur geringe,

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1282.

Hornblende-gesteine.

in allen vier Gesteinen die Hornblende aber der vorwaltende Gemengtheil sei. In 5, 6, 7 vermuthet Bischof einen kalkreichen Feldspath; 8 ist offenbar ein zersetztes Gestein. Der geringe Eisengehalt dieser Hornblendegesteine läfst auf eine geringere Menge Hornblende schliefsen, als in 1 bis 4.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Glüh-verl.	Summe
1.	48,65	16,42	4,69	18,62	0,48	7,16	2,32	0,56	0,89	0,21	100,06 *)
2.	48,62	20,19	—	12,15	Spur	11,93	1,90	1,27	2,31	0,62	98,99
3.	50,15	18,30	—	27,54	0,30	0,59	2,65 †)	0,89	1,70	0,26	97,38
4.	49,42	18,12	9,60	5,41	—	8,65	3,16	1,27	2,57	1,80	100,00
5.	58,90	20,73	9,88	—	—	5,82	2,01	1,80	2,09	0,99	101,67
6.	61,09	14,48	8,95	—	0,93	5,01	0,85	1,36	1,81	1,82	96,30
7.	60,97	16,44	10,58	—	0,08	5,14	1,80	0,80	3,41	1,03	100,25
8.	61,04	16,66	9,09	—	—	1,18	1,84	2,17	2,85	3,55	98,38

†) Die Magnesia war hier, wie bei den meisten dieser Analysen, von organischen Substanzen schwarz gefärbt, woher auch zum Theil der Verlust rührt.

*) Ein Ueberschufs bei der Summation wurde als Sauerstoff vom Eisenoxyd in Abzug gebracht.

Grünsteinschiefer.

A. und W. Knop (1) beschreiben einen Grünsteinschiefer von Harthau bei Chemnitz, der allmälig in Thonschiefer übergeht, in der Nähe auch innig mit Diabas verbunden vorkommt, und Pseudomorphosen von Pinit nach Labrador und von Glimmer nach Pinit enthält. Wir verweisen auf die Abhandlung und den mineralogischen Jahresbericht, S. 822.

Serpentin.

G. Rose (2) spricht bei Gelegenheit einer neuen Untersuchung (3) der Pseudomorphosen des Serpentins von Snarum die Meinung aus, dafs der Serpentin nie ein ursprüngliches Gestein sei, sondern sich erst durch spätere Zersetzungsprocesse aus anderen gebildet habe, und zwar häufig aus Olivin, aber auch aus Hornblende, Augit, Granat, Chondrodit, Zeilanit und Glimmer, oder aus derben Massen des Dolomits, Eklogits, Gabbro's, Weifssteins, Hornblendeschiefers und Quarzes. Dafs der Olivin nur in Basalten

(1) Pharm. Centr. 1851, 754. — (2) Pogg. Ann. LXXXII, 511; Jahrb. Miner. 1851, 604; Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellsch. III, 108; Pharm. Centr. 1851, 249; Berl. Acad. Ber. 1851, 33; Froriep's Berichte über die Fortschritte der Nat. und Heilk. 1851, 335; J. pr. Chem. LII, 409; Arch. ph. nat. XVII, 331; Instit. 1851, 199; Sill. Am. J. [2] XII, 215. — (3) Vgl. S. 803.

Serpentin.

und Laven vorkomme, und die Serpentinkrystalle von Snarum darum nicht ursprünglich Olivin gewesen sein könnten, sei nicht richtig, denn im Ural komme Olivin im Talkschiefer (1) vor, sowie der Batrachit vom Rinzoniberge nichts als ein kalkhaltiger Olivin sei.

Vulkanische Gesteine.

R. Bunsen (2) hat eine Reihe von überaus schätzbaren Untersuchungen über die Genese der vulkanischen Gesteine und Gase Islands, zur Begründung seiner bereits erwähnten Ansichten (3) über den Grund der Verschiedenheit dieser Gesteine und zur Erklärung der vulkanischen Phänomene überhaupt, mitgetheilt. Wir wiederholen hier, dafs Bunsen als äufserste Glieder dieser Gesteine normaltrachytische und normalpyroxenische annimmt, von denen die ersteren ein zweifach-saures Gemenge von Thonerde- und Alkali-Silicaten darstellen (s. Tabelle K, 1 bis 7), mit einem Verhältnifs des Sauerstoffs der Säure zu dem der Basen wie 3 : 0,596; in den letzteren aber sei dies Verhältnifs für die Säure und die Basen (Thonerde, Kalk, Magnesia, Eisenoxydul, Kali, Natron) wie 3 : 1,998, und seien dieselben als Gemenge zweifach-basischer Silicate zu betrachten (Tabelle K, 8 bis 13). Während das Verhältnifs der Kieselerde zu dem Kalk und der Magnesia fast immer ein constantes ist, unterliegt, wie die Analysen zeigen, das Verhältnifs der Thonerde zum Eisenoxydul bedeutenderen Schwankungen. Dies hat nach Bunsen darin seinen Grund, dafs die leichter festwerdenden Gemengtheile sich zuerst ausscheiden, ohne dafs die Krystallisationskraft dabei etwas zu thun hatte. Darum findet man oft erhebliche Verschiedenheiten bei einem Gestein in kurzen Abständen (Tabelle K, 14 und 15). Die Summe der schwankenden Gemengtheile wechselt indessen nur wenig (Tabelle K, 1 bis 28). Als Mittel ergiebt sich Tabelle K, 29 als Normalzusammensetzung für die trachytischen, Tabelle K, 30 für die pyroxe-

Augitische und trachytische Gesteine.

(1) J. pr. Chem. XLVI, 22. — (2) Pogg. Ann. LXXXIII, 197; Jahrb. Miner. 1851, 537. — (3) Jahresber. f. 1850, 767.

nischen Gebirgsarten Islands. In allen übrigen schwankt der Sauerstoff der Säure zu dem der Basen in den angegebenen Grenzen; es sind Mischungen von beiden und ihre Natur hängt von dem Mischungsverhältnifs und den obgewaltet habenden physikalischen Bedingungen ab. Bezeichnet man mit S die Procente der Kieselerde in einem solchen Mischgestein, mit s den Procentgehalt an Kieselerde in der normaltrachytischen und mit σ in der normalpyroxenischen Gesteinsmasse, so ist :

Bestimmungsweise vulkanischer Mischgesteine.

$$\text{I.} \quad \frac{s - S}{S - \sigma} = \alpha,$$

worin α die Menge der normalpyroxenischen Masse bedeutet, die mit einem Gewichtstheil der normaltrachytischen Masse gemischt werden mufs, um die Zusammensetzung des Mischgesteins zu geben. Zur Berechnung von α nimmt Bunsen die leicht bestimmbare Kieselerde, und durch dessen Werth sind auch die übrigen Bestandtheile bestimmt. Nennt man das Gewicht der einzelnen Bestandtheile in einem Gewichtstheil des normalpyroxenischen Gesteins $p_0, p_1 \ldots p_n$, und ebenso das Gewicht derselben Bestandtheile in der Einheit des normaltrachytischen Gesteins $t_0, t_1 \ldots t_n$, so ergiebt sich der Werth aller übrigen Bestandtheile des Mischgesteins aus der Gleichung :

$$\text{II.} \quad 1 = \frac{(\alpha p_0 + t_0)}{\alpha + 1} + \frac{(\alpha p_1 + t_1)}{\alpha + 1} \cdots \frac{\alpha p_n + t_n}{\alpha + 1}$$

Mit Hülfe dieser Formel ist auf der Tabelle M die Zusammensetzung der theoretisch möglichen, ursprünglichen Gebirgsarten Islands berechnet worden, und mit diesen theoretischen Werthen stimmen auf das Genaueste sämmtliche von Bunsen angestellten Analysen isländischer Gesteine, sowie die von ihm berechneten Analysen der vulkanischen Gebirgsarten Armeniens von Abich (1) (vgl. d. Note zu Tabelle K), und das Gesetz gilt für die vulkanischen Gebirgsarten überhaupt (Tabelle K, 13 bis 40). Auch die

(1) Ueber die geologische Natur des Armenischen Hochlandes, Dorpat 1843.

Ordnungsnu ß.	14.	15.	16.	17.	18.
SiO_2 . . . . ,07	72,74	71,49	50,05	47,48	49,17
Al_2O_3 . . . ,96	10,58	12,71	30,47	31,22	30,09
FeO . . . . ,65	6,57	4,27			
CaO . . . . ,27	2,47	1,24	11,66	11,34	11,67
MgO . . . ,50	1,51	0,08	5,20	6,47	6,82
KO . . . . ,58	3,00	3,35	0,38	0,60	1,67
NaO . . . . ,97	2,33	3,73	2,24	2,89	0,58
HO . . . . -	2,30	2,79	—	—	—
,00	101,45	99,66	100,00	100,00	100,00

Ordnungsnu	31a.	32.	32 a.	33.	33 a.
SiO_3 . . . . . ,57	73,57	51,75	51,75	53,08	53,08
Al_2O_3 . . . FeO . . . . ,19	15,89	28,39	28,31	28,70	27,57
CaO . . . . ,41	2,58	10,49	10,65	9,92	10,16
MgO . . . ,81	1,01	5,90	6,13	5,32	5,81
KO . . . . . ,19	2,92	1,01	0,96	0,61	1,06
NaO . . . ,83	3,93	2,46	2,20	2,37	2,32
,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Ordnungsnum ß.	43 a.	44.
SiO_2 . . . ,84	54,84	48,47
Al_2O_3 . . . FeO . . . ,96	26,56	31,97
CaO . . . ,28	9,51	11,56
MgO . . . ,72	5,39	4,72
KO . . . . ,20	3,70	3,28
NaO . . . ust		
HO . . . . -	—	—
,00	100,00	100,00

1 bis 7 Normal gebene Entstehungsweise. 36. Ist aus einem weifsen
tünga. Blendend w über, ein augitisches Conglomerat durchsetzt. 36. ist
einzelnen Feldspat scher Zusammensetzung. 37. ist das dem Saalbande zu-
Laxá. 5. In Platte dene Gestein. Die Berechnung 38. giebt ein Gemenge
homogene steinige ür das den Gang einschliefsende Gestein 39, fast die
— 8 bis 13 Normal uf den Wassergehalt keine Rücksicht genommen ist.
der mit Tuff und T nuhriyggr am südöstlichen Fufse des Krafla und 41 der
klippen der Insel V die Zusammensetzung normalen Trachyts. 42 gefundene
rechten Ufer der Th bsidians am nordöstlichen Abhange des Hekla, entspre-
beim Hekla. 12. V 35 Pyroxenmasse. 43. Gefundene, 43 a berechnete Ana-
krystallinisch körni h den Ufern der Thjorsa ergossen hat, ist das basische
Silicats und eines hten Laven †) sind ebenfalls Mischgesteine, die von
derungen erkennen n Efravolshraun aus 1 Trachyt + 1,568 Pyroxengestein,
gegengesetzte weifs Pyroxengestein. Ein von Jäckel untersuchter Basalt
Islands, mit Hornbl chnet 42 a) besteht aus 1 Trachyt und 0,7332 Pyroxen-
auf 1,0 Trachytmas enthält 1 Trachyt und 0,3013 Pyroxengestein, das dun-
enthaltendes Pyrox xengestein, das rothbraune 1 Trachyt und 0,2533 Py-
uauer. Die Rechnu rachyt und 0,3314 Pyroxengestein, das Araratgestein
Gestein aus den U rartiges dichtes Araratgestein 1 Trachyt und 0,6786 Py-
ein Verhältnifs von atgestein 1 Trachyt und 0,6666 Pyroxengestein, ein kry-
beim Versuch 34 u i 1 Trachyt und 1,207 Pyroxengestein.
35. Ein Klingstein v
ein Verhältnifs der

4.	45 a.	46 a.	47 a.	48 a.	49 a.	50 a.	51 a.	52 a.	53 a.
6,15	48,29	51,20	49,69	50,71	47,63	46,29	47,78	51,36	50,18
1,31	14,41	10,58	15,01	13,55	17,08	10,30	15,55	13,53	17,18
0,48	16,47	20,34	17,40	15,44	15,53	21,30	14,17	18,27	11,85
7,78	11,31	10,85	10,01	10,75	8,14	9,58	10,09	6,91	9,94
6,14	7,79	5,70	6,83	7,98	8,95	8,64	9,39	7,76	8,68
0,76	0,88	0,55	0,35	0,81	0,52	1,11	1,61	2,17	0,93
0,54	0,85	0,78	0,71	0,76	2,15	2,78	1,41	—	1,24
4,69	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,19	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

5.	66.	67.	68.	69.	70.	71.	72.	73.	74.
,47	49,17	47,47	50,25	47,05	50,82	56,48	56,48	49,87	49,60
,71	15,57	11,85	12,54	10,91	11,10	26,62	25,65	14,66	13,98
,29	15,78	15,24	16,15	12,66	12,97			13,57	14,60
,04	11,68	5,76	11,09	11,79	4,34	9,78	8,91	12,56	11,78
,98	5,27	7,17	7,59	7,73	3,90	4,33	4,99	6,55	6,90
,87	0,92	—	0,34	0,75	0,31	0,34	1,38	0,42	0,22
,53	1,62	0,32	2,04	1,23	1,93	2,15	2,59	2,37	2,92
-	—	1,93	—	—	—	—	—	—	—
,58	—	2,61	—	6,67	5,05	—	—	—	—
,35	—	8,45	—	1,01	8,16	—	—	—	—
-	—	—	—	—	—	—	—	—	—
,04	—	—	—	0,20	0,26	—	—	—	—
ur	—	—	—	Spur	Spur	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
,86	100,00	100,80	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

n Fofsvogr. 52. Geröll aus der Laxá bei Hruni. 53. Gangartige Ausfüllung von den ln. 54. Kraterbildendes Gestein von den Galapagosinseln. — 55 bis 74 vgl. S. 850 ff.

ichen Gebirgsarten Islands.

0,818	1,084	1,446	1,959	2,745	4,099	6,989	17,43	∞
64,00	62,00	60,00	58,00	56,00	54,00	52,00	50,00	48,47
21,39	22,52	23,65	24,78	25,92	27,04	28,17	29,29	30,16
6,13	6,87	7,61	8,35	9,08	9,83	10,57	11,31	11,87
3,25	3,72	4,19	4,65	5,12	5,59	6,06	6,53	6,89
2,05	1,87	1,69	1,51	1,33	1,15	0,96	0,79	0,65
3,18	3,02	2,86	2,71	2,55	2,39	2,24	2,08	1,96
.00,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	l.	m.	n.	o.	p.	q.	r.	s.	t.	u.
6	66,98	9,00	81,68	7,79	6,41	9,14	17,30	19,91	23,91	1,89
	30,89	89,40	17,60	92,21	93,25	90,31	69,38	68,29	72,63	2,83
	0,31	—	—	—	—	—	11,86	11,72	3,29	Spur
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35,13
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,11
5	—	1,23	—	—	0,08	—	—	—	—	—
3	1,82	0,37	0,72	—	0,26	0,55	1,46	0,28	0,17	26,91 *
0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

ampf. * nebst 2,70 Elaylgas und 2,28 Ditetrylgas.

le. n. frei aufsteigendes Gas aus der Corneliusquelle. o. im Wasser diffundirtes Gas uelle. p. Quirinusbad. q. Rosenquelle. — Im Nenndorfer Schwefelwasser dif- as. r. Trinkquelle. s. Quelle unter dem Gewölbe. t. Badequelle. u. Gereinigtes aus einem englischen Werk.

heutigen Laven Islands bestätigen dieses Bildungsgesetz, wenn auch nicht so ungetrübt, da dieselben den, in den Verhältnissen seiner Gemengtheile mehr schwankenden, metamorphischen Palagonittuff durchbrochen haben (Tabelle K, 40 bis 43). Von den Gesteinen des Kaukasus nähert sich nur ein mandelsteinartiger Basalt (Analyse Tabelle K, 43, berechnet 43a), der aus 1 Trachyt und 3,427 Pyroxenmasse besteht, der normalpyroxenischen Grundmasse. Die Zusammensetzung der letzteren bei den kaukasischen Gesteinen ergiebt sich mittelst der aus der Formel II. abgeleiteten Gleichung: $\frac{(a-1) A_n - t_n}{a} = p_n$, worin A_n die einzelnen Bestandtheile eines Mischlinggesteins in Procenten ausdrückt. Berechnet man aus der Analyse Tabelle K, 43 die Werthe von p_n, so ergeben sich für die Zusammensetzung der pyroxenischen Grundmasse der Kaukasusgesteine die Werthe Tabelle K 44, was mit 30, Tabelle K, den berechneten Werthen der isländischen zu vergleichen ist; und man darf wohl annehmen, dafs die Quellen, aus denen die Gesteine beider Länder geflossen sind, chemisch gleiche sind, und ein Schlufs auf eine ähnliche Bildungsweise der eisenfreien und der eisenhaltigen älteren eruptiven Gebirgsarten drängt sich von selbst auf.

Bestimmungsweise vulkanischer Mischungsgesteine.

Palagonittuff.

Von den *metamorphischen Gesteinen* Islands ist der Palagonittuff das wichtigste, und derselbe tritt nach Bunsen überall auf, wo die pyroxenischen Vulkangesteine besonders entwickelt sind, in den Basalterhebungen Deutschlands und Frankreichs, in den Euganeen, am Aetna, auf den Azoren und Canarien, auf den Schildkröteninseln und wahrscheinlich den vulkanischen Südseegruppen. Er besteht aus einem Gemenge von wasserfreien und wasserhaltigen Silicaten. Die ersteren gehören ausschliefslich dem pyroxenischen Gebirge an, die letzteren verkitten gewöhnlich als Bindemittel die wasserfreien Trümmergesteine zu Conglomeraten und können wieder als Verbindungen zweier Silicate betrachtet werden, von denen das eine der Formel 3 RO,

Palagonittuff. $2\ SiO_3 + aq$ und das andere der Zusammensetzung $3\ Al_2O_3, SiO_3 + aq$ entspricht, und beide Glieder scheinen sich in bestimmten Verhältnissen mit einander zu verbinden, was Bunsen für den Palagonit (1) sowie für einen Tuff von der Chatham-Insel des Galapagos-Archipels annimmt, für den er die Zusammensetzung $3\ RO, 2\ SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3 + aq$ fand. (Weitere Analysen des palagonitischen Bindemittels aus verschiedenen Gegenden s. Tabelle L, 45 bis 54.) Die auf wasserfreie Substanz und Eisenoxydul berechnete Zusammensetzung dieser Tuffe ist Tabelle L, 45a bis 53a, den Analysen 45 bis 53 auf derselben Tabelle entsprechend, mitgetheilt, und sie ergiebt eine fast vollkommen gleichartige Zusammensetzung mit der normalpyroxenischen Gesteinsmasse, wie das unter Tabelle L, 55 mitgetheilte Mittel der Analysen des Palagonits bei Vergleichung mit Tabelle K, 30 darthut. Das Sauerstoffverhältnifs in der Säure und den Basen ist für den Palagonit 3 : 1,948, also dem des Pyroxengesteins ganz gleich. Man kann deshalb bei der Berechnung der Mischlingsgesteine auch die normalpalagonitische Zusammensetzung zu Grunde legen. Dieser Tuff scheint sich durch Wirkung von Kalkerde auf pyroxenische Gesteine bei höheren Temperaturen bilden zu können, wie Bunsen an einer basaltischen Lava von Porto Praja nachwies, die über eine Kalkschicht geflossen ist und eine Breccie gebildet hat, und welche, wo sie an die Kalkbrocken angränzt, in einen Palagonit verwandelt ist (Tabelle L, 56). Auch bei unseren Basaltgängen, welche Kalkstein durchsetzen, hat Bunsen dasselbe dargethan. Gleiches zeigte ein aufs innigste mit kohlens. Kalk gemengter kraterbildender Tuff von der Chathaminsel (Tabelle L, 57). Auch stellte Bunsen den Palagonit künstlich dar durch Glühen von 1 Theil geschlemmtem Basaltpulver mit 3 Theilen zerfallenem Kalk und Abschlämmen der Masse mit Wasser. Doch ist er der Meinung, dafs bei der Bildung der meisten Palagonit-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1193. 1251; f. 1849, 761.

tuffe, namentlich der isländischen, Alkalien eine Rolle gespielt haben, wie sich denn vollkommener Palagonittuff von der Zusammensetzung 58, Tabelle L, bilden läfst, wenn man feingeriebenen Basalt in einen grofsen Ueberschufs von geschmolzenem Kalihydrat einträgt und das gebildete überschüssige Kalisilicat mit Wasser übergiefst. Der Rückstand der Abschlämmung enthält ein Silicatgemenge, dessen mittlere Zusammensetzung sich von der des Palagonits nur durch einen um etwa ⅙ geringeren Kieselgehalt, der sich in den alkalischen Waschwässern wiederfindet, unterscheidet, und in dem sich bisweilen ausgebildete zeolitische Krystalle von der Zusammensetzung 3 CaO, 2 SiO_3 + aq finden. Bei der Verwandlung des Pyroxengesteins in Palagonit entwickelt sich sehr viel reines Wasserstoffgas, dessen Ausscheidung auf der Oxydation der Eisenoxydulsilicate zu Eisenoxydsilicaten beruht, und die auf Kosten des im Kalihydrat vorhandenen Wasseratoms vor sich geht. Darum fehlt in den Palagoniten jede Spur von Eisenoxydul, und ähnlich verhält sich Manganoxydul und Oxyd, die unter Wasserstoffentwickelung in mangans. Kali übergehen, und Bunsen findet darin eine Ursache der im Palagonitgebirge so häufigen Dendritenbildungen. Auch das gediegene Kupfer des Palagonittuffs der Faröer-Inseln erklärt derselbe aus der reducirenden Wirkung dieses Wasserstoffs auf Chlorkupfer. Rücksichtlich des Ursprungs des Alkalis bei diesen Tuffbildungen weist Bunsen auf die Möglichkeit einer Verflüchtigung aus feurig-flüssigem Pyroxengestein hin, besonders wenn man erwäge, dafs die nie fehlende Kohlensäure oder Wasserdampf zur Bildung von nicht sehr feuerbeständigen Alkalihydraten und Carbonaten Veranlassung geben müsse.

Palagonittuff.

Auch über die *Bildung der Zeolithe* und *zeolithischen Mandelsteine* der vulkanischen Gas- und Quellenbildungen Islands geben Bunsen's Untersuchungen die wichtigsten Aufschlüsse. Die Mandelsteine sind durch die Einwirkung der pyroxenischen Gesteine metamorphosirte Palagonittuffe, durch

Bildung der Zeolithe und zeolithischen Mandelsteine.

Bildung der Zeolithe und zeolithischen Mandelsteine.

Vorgänge, die weder rein plutonischer noch rein neptunischer Natur sind. Wo die pyroxenischen Gesteine die palagonitischen durchsetzen, da scheidet sich die Substanz der letzteren in eine dunklere eisenhaltige und in eine blendend weiſse eisenfreie zeolithische Silicatmasse. Die dunklere Grundmasse näher an der Berührungsstelle enthält glattwandige Höhlungen und Drusenräume, die entweder leer, oder mit Kugeln der scharf gesonderten eisenfreien Masse erfüllt sind. Wo diese letztere zur Ausfüllung des Raumes nicht hinreicht, da bilden sich zeolithische Drusen. Bunsen ahmte diesen Proceſs nach, indem er Palagonitstückchen bis zum äuſserlichen Glühen erhitzte. Unter der gefritteten Rinde sah man unter dem Mikroscop ein mit Mandeln und Krystalldrusen gefülltes Gestein, das vielen basaltischen Mandelsteinen Islands mit ausgebildeten Chabasitkrystallen vollständig glich. Die Reihenfolge der Bildungen ist also die, daſs ein überbasisches rein plutonisches pyroxenisches Gestein entweder am Orte seines Ergusses oder auf dem Transporte seiner mechanisch zerstörten Trümmermassen neptunisch zu Palagonit oder Palagonittuff metamorphosirt und durch eine plutonische Metamorphose in einen zeolithischen Mandelstein verwandelt wird, worauf noch eine dritte neptunische, durch Gase und Wasserdämpfe vermittelte Zersetzung folgt. Da aber wasserhaltige Silicate auch in dichteren Basalten mit Augit und Olivin vorkommen, so zeigte Bunsen durch einen weiteren Versuch, daſs die letzteren zwar plutonische Bildungen sind, daſs aber die palagonitische und die zeolithische Metamorphose, die gewöhnlich auf einander folgen, auch im glühend-flüssigen Gestein, wenn dieses alkalireich und überbasisch genug ist, unter gleichzeitiger und nachfolgender Wassereinwirkung vor sich gehen kann, in der That selten in den pyroxenischen Gesteinen gefehlt hat, da nach Bunsen der mit Säuren gelatinirende Theil des Basaltes der auf diese Weise gebildete palagonitische Gemengtheil ist. Es kann also ein wasserhaltiges Silicat in der Glühhitze nicht nur ent-

Bildung der Zeolithe und zeolithischen Mandelsteine.

stehen, sondern sich auch erhalten, welches, nachdem es einmal abgeschieden und von seiner Umgebung getrennt worden, schon bei 109° vier Fünftel und noch unter der Glühhitze alles Wasser wieder verliert. Bunsen trug nämlich ein fein pulverisirtes Gemenge von 0,2 Theilen Kalk und 1,0 Kieselerde in 9 Theile geschmolzenes Aetzkali, und liefs das in einer Muffel einige Zeit stark rothglühende Gemenge langsam erkalten. Nach dem Auflösen der Masse in Wasser fand sich ein Netzwerk von oft 4 bis 5 Linien langen prismatischen Krystallen, die nach der Formel 3 CaO, 2 SiO_3 + aq gebildet waren, und deren Analyse ergab : 27,215 pC. Kieselerde, 22,241 Kalkerde, 0,733 Kali, 36,915 bei 109° und 9,508 beim Glühen abgeschiedenes Wasser, 2,603 kohlens. Kalk. Setzt man dem überbasischen, in der Glühhitze geschmolzenen Aetzkaligemenge etwas Basaltpulver zu, so erhält man bei nachheriger Behandlung mit Wasser ein Gemenge von Palagonit mit der obigen Zeolithsubstanz.

Zersetzung der vulkanischen Gesteine durch Gase und Wasserdämpfe.

Die betrachteten Gesteine werden durch Gase und Wasserdämpfe zersetzt. Die Wirkung feurig-flüssiger Gesteine auf die mit Wasser durchtränkten Gebirgsschichten begann fast immer mit einer Verdampfung, deren mechanische Wirkungen sich durch Erschütterungen und Eruptionen, die chemischen durch Fumarolenthätigkeit kund gaben. Erst nach der Erschöpfung derselben konnte die durch den obwaltenden Druck bestimmte Temperatur überschritten und so weit gesteigert werden, dafs eine plutonische Einwirkung begann. Diefs erklärt, warum oft gar keine Spuren feuriger Contactwirkungen sichtbar sind. Es bildete sich auf dem feurig-flüssigen Gestein eine Erstarrungsrinde von glasiger, schlackiger Beschaffenheit, welche die Wärme schlecht leitet, und durch welche die Temperaturausgleichung in das stets bei constanter Kochtemperatur erhaltene Nebengestein nur langsam erfolgen konnte. Fehlen diese Bedingungen, so finden sich die Beweise einer stattgehabten Glühhitze, wodurch der leichtflüssige Palagonittuff zu Basalt und zeolithischem Conglomerat wird, der Kalkstein zum überbasi-

schen Silicat, der Sandstein zu Hornstein, in die sich das Eruptivgestein oft in feinen Spalten als Verschmelzungsgebilde zieht (blaue Kuppe bei Eschwege). In einem dritten Falle steigert sich der Kochpunkt des Wassers durch ungeheueren Druck zur Glühhitze, es entstehen Verschmelzungsgebilde von glühend-flüssigem Wasser mit glühend flüssigem Gestein.

Vulkanische Exhalationen.

Bunsen hat nun zur Ergründung der Natur dieser Processe die Exhalationen, welche in Island auf die vulkanischen Catastrophen folgen, nach seinen genauen und trefflichen Methoden untersucht, und neben vorherrschendem Wasserdampf nur Kohlensäure, Chlorwasserstoffsäure, Schwefeldampf, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, freies Wasserstoffgas, und daneben als fremde nicht vulkanische Substanzen Stickstoff, Sauerstoff und Ammoniak, nie Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoffe gefunden. Von der vorwaltenden Menge eines oder des anderen Gases hängt der chemische Character der Fumarolenthätigkeit ab. Salzsäurefumarolen sind für Island von geringer Bedeutung. Bunsen fand aber in den einige Monate alten Heklafumarolen Spuren von Salzsäure im freien Zustande. Dagegen enthielt der beim Aufsammeln der Gase condensirte Wasserdampf erhebliche Mengen freier Salzsäure, die in den Analysen als unbestimmte Menge aufgeführt sind. Die Heklafumarolen enthielten: 1. u. 2. Fumarolen im grofsen Heklakrater; 3. Fumarolen des Lavastroms von 1845:

	N	O	CO_2	SH	SO_2	Salzsäure	CO	Kohlenwasserstoff	Summe
1.	81,81	14,21	2,44	0,00	1,54	Unbest. Menge	0,00	0,00	100,00
2.	82,58	16,86	0,56	0,00	0,00	"	0,00	0,00	100,00
3.	78,90	20,09	1,01	0,00	0,00	"	0,00	0,00	100,00

Hiermit stimmt die Zusammensetzung der festen und flüssigen Fumarolenproducte. Die Zusammensetzung des feuchten Grus, welcher die geschmolzenen Schwefelmassen im Inneren des oberen Kraters umgab, war: Schwefel 58,272 pC., schwefels. Kalk 0,796, 2 Al_2O_3 + Al_2Cl_3 0,425, Eisenchlorür 0,282, Chlorcalcium 0,650, Chlormagnesium

Vulkanische Exhalationen.

0,056, Chlorkalium 0,452, Chlornatrium 0,024, Salmiak 0,005, Wasser 9,402, zersetzter Lavagrus 28,636. Mit Ausnahme des aus der Luft stammenden Ammoniaksalzes kann man diese Producte durch die Wechselwirkung der schwefligen Säure und Salzsäure auf das Kratergestein auch künstlich darstellen. Die Salzanflüge im Grunde des höchsten Kratertrichters scheinen nur trockene Sublimationsproducte zu sein. Ein solcher bestand in Procenten aus: Chlornatrium 5,65, schwefels. Kalk 63,41, schwefels. Magnesia 12,68, schwefels. Natron 16,78, schwefels. Kali 0,88. Die nicht sublimirbaren schwefels. Salze scheinen ursprünglich in der Form von Chlorverbindungen verflüchtigt worden und erst später durch schweflige Säure, bei Wasserdampf und Luft, gröfstentheils in Sauerstoffsalze übergegangen zu sein. An den Fumarolen des unteren Lavastromes herrschen dagegen die Chlorverbindungen vor, wie die folgenden Analysen von Producten beweisen, die dort einige Monate nach der letzten Eruption gesammelt wurden:

NH_4Cl *)	81,68	74,32
4 Fe_2O_3, Fe_2Cl_3	5,04	6,75
4 Al_2O_3 Al_2Cl_3	3,73	0,28
MgCl	1,69	5,45
CaCl	0,53	4,63
NaCl	1,73	2,38
KCl	0,53	0,70
SiO_3	0,95	0,25
Wasser u. steiniger Rückstand	3,12	5,20
Summe	99,00	100,00

*) Ueber dessen Bildungsweise vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1253 f.

Salzsäurefumarolen.

Den Ursprung der Salzsäure in den Kratergasen findet Bunsen in der Zerlegung von Chlornatrium oder der in der Lava enthaltenen Chlorverbindungen (die Heklaleven von 1845 enthielten 0,246 pC. Chlor und am Ende des Stromes 0,447), welche bei höherer Temperatur von Silicaten unter Mitwirkung von Wasserdampf zerlegt werden. Salzsäurefumarolen erscheinen als unmittelbare Nachwirkungen der vulkanischen Ausbrüche, vorübergehend und wo die nöthigen Temperaturen nicht in zu grofse Bodentiefen gesunken

sind, da sonst die Salzsäure durch ihre Wirkung auf die Gesteine keine flüchtigen Chlorverbindungen bilden würde. In der Tiefe kann aber die Erscheinung noch lange in der Mineralwasserbildung thätig sein (1).

Schwefelfumarolen.

Die Schwefelfumarolen sind viel nachhaltiger. Folgendes sind Analysen der Gase in Procenten aus den Wasserdampfstrahlen verschiedener Solfataren (vgl. Tabelle N). a. Von Krísuvík; enthält 82,30 pC. Wasserdampf und 17,70 pC. Gasen; nach approximativer Cubicirung entweichen aus dieser Quelle in 24 Stunden 223 Kilogrm. Schwefelwasserstoffgas und 12 Kilogrm. reines Wasserstoffgas. b. Eine ähnliche Gasquelle nahe dabei. c. Dampfstrahl aus einem Schlammkessel, eine Viertelstunde von der letzteren. Von diesen Gasen bedingen der Schwefelwasserstoff und die schweflige Säure unter Vermittelung des erhitzten Wassers Umbildungen (2), deren gelöste Producte sauer sind, und es zeigt sich deshalb keine Spur von kohlens. Salzen oder Kieselabsätzen. Die Kohlensäure nimmt an diesen Zersetzungen keinen Antheil, ihre Menge erhält sich, aber der Schwefelwasserstoff tritt gegen die Menge des freien Wasserstoffs immer mehr zurück, wie dies die Analysen d und e (Tab. N) aus kochenden Wassertümpeln der Krísuvíker Solfatare beweisen. f (Tab. N) ist die Analyse eines künstlichen Dampfstrahles aus dem dampfenden Schlammboden von Reykjalidh, ausgezeichnet durch die grofse Menge Wasserstoffgas; f α aus dem Fumarolenboden des grofsen Gei-

Wasserstoff in vulkanischen Exhalationen.

(1) Nach Kremers (Pogg. Ann. LXXXIV, 79; im Ausz. J. pr. Chem. LV, 191) ist in dem aus Kratern sublimirten Eisenchlorid auch eine Doppelverbindung dieses Salzes mit Chloralkalimetallen enthalten, welches nach dem Zerfliefsen des Eisenchlorids in rubinrothen Reguläroctaëdern zurückbleibt. In solchen, über Schwefelsäure getrockneten, Krystallen vom Vesuv fand er

Fe	Cl	K	NH_4	Na	HO (Verlust)	Summe
16,89	55,15	12,07	6,17	0,16	9,56	100,00,

entsprechend der Formel $Fe_2Cl_3 + 2\ (NH_4, K, Na)\ Cl + 2\ HO$. Das Doppelsalz ist leicht zerfliefslich und nur schwierig ohne Zersetzung umzukrystallisiren. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1251.

Vulkanische Exhalationen

sirs. Diese Analysen beweisen das Irrthümliche der seither weit verbreiteten Ansicht (1), dafs bei den Exhalationen der Vulkane keine brennbaren Gase vorkommen. Der Grund des Mangels von Flammen bei den grofsen Kraterausbrüchen liegt darin, dafs die berechnete Flammentemperatur von a (Tab. N) kaum 152° C. beträgt, mithin ein Wärmegrad, der weit unter der Entzündungstemperatur des Wasserstoffs liegt. Diese Gase sind daher nur noch in der Glühhitze brennbar und können im günstigsten Falle durch eine solche Verbrennung einen Temperaturzuwachs von 152° hervorbringen, der sich in der Glühhitze dem Auge entziehen mufste. Die Quellen des Wasserstoffs könnte man in der Palagonitbildung, die von Wasserausscheidung begleitet ist, oder nach der älteren Davy'schen Vulkantheorie in der durch Alkali- und Erdmetalle bewirkten Wasserzersetzung suchen. Aber diese beiden Processe setzen eine Temperatur voraus, in welcher Kohlensäure neben Wasserstoffgas nicht bestehen kann, ohne theilweise zu Kohlenoxydgas reducirt zu werden. Die Analysen zeigen aber, dafs das letztere nicht vorkommt. — Schwefelwasserstoffgas und schweflige Säure können nicht neben einander bestehen, kommen also nicht zusammen, aber doch auf einem und demselben Fumarolenfelde oft dicht neben einander vor (2).

Reihenfolge und Zusammenhang vulkanischer Exhalationsphänomene.

Ein Vergleich der Analysen (Tab. N), g 1 bis u, von Gasen, die aus organischen Zersetzungsprocessen hervorgehen, zeigt, dafs letztere nicht die Quelle der vulkanischen Gase sind, denen alle kohlenstoffhaltigen brennbaren Bestandtheile fehlen. Diese entstehen vielmehr nach Bunsen in der Zone, wo Schwefel und Wasserdampf mit erhitztem

(1) Naumann's Lehrbuch der Geognosie, Bd. I, 123. — (2) Acosta (Ann ch. phys. [3] XXXIV, 89) behauptet, dafs das von den Schlammvulkanen von Turbaco in der Provinz Carthagena ausgehauchte Gas nicht, wie man seit Humboldt's Besuch annahm, Stickstoff, sondern ein brennbarer Kohlenwasserstoff mit einem von Steinöl herrührenden bituminösen Geruch ist. Eine Analyse scheint indessen nicht gemacht worden zu sein.

Reihenfolge und Zusammenhang vulkanischer Exhalationsphänomene.

Pyroxengestein zusammentreffen, was er durch einen Versuch bestätigte. Das Eisenoxyd wird partiell zersetzt, der Schwefel theilt sich in dessen Bestandtheile. Der Sauerstoff entweicht in der Form von schwefliger Säure *(Erste Periode der vulkanischen Phänomene)* und das Metall bleibt im Gestein als Schwefeleisen zurück, welches mit Wasserdämpfen unter Bildung von Eisenoxyduloxyd Schwefelwasserstoff giebt. Uebersteigt die Temperatur nur wenig die angehende Glühhitze, so zerfällt das letztere in seine Elemente, man findet neben Schwefelwasserstoff freien Wasserstoff und Schwefeldampf. Der Schwefel selbst rührt von der Einwirkung der vulkanischen Hitze auf zersetzbare Schwefelverbindungen her. Wird die Temperatur dieser Zone niedriger, so tritt eine neue Phase ein, die Schwefelverbindungen des Eisens und vielleicht auch der Erd- und Alkalimetalle wirken auf den Wasserdampf; es entstehen Schwefelwasserstoff und dessen Zersetzungsproducte, freier Wasserstoff und Schwefeldampf, Processe, die entweder neben einander verlaufen, oder sich in der Zeit folgen *(Zweite Periode der Solfatarenbildung)*. Allmählig versiegt die Quelle der schwefligen Säure, der Schwefelwasserstoff erschöpft sich und sinkt in gröfsere Tiefen; die saure Reaction hört auf, die alkalische tritt an ihre Stelle, die in der Bildung von Schwefelalkalien auf Kosten des noch allein wirkenden Schwefelwasserstoffs ihren Grund hat. Jetzt beginnt die Wirkung der freien Kohlensäure auf die Gesteine, es bilden sich alkalische Bicarbonate, gelöste Kieselerde und Aufbau der Geisirapparate *(Dritte Periode)*. Zuletzt finden sich als Schlufs der vulkanischen Metamorphose nur Kohlensäurequellen *(Vierte Periode)*.

Pneumatolytische Umbildungen.

Die metamorphischen Umbildungen, die von diesen Gasen ausgehen, fafst Bunsen unter dem Namen der *pneumatolytischen* zusammen, Umbildungen, welche sich in allen ihren Phasen in den Fumarolen verfolgen lassen. Bei der Wirkung auf Trachyt werden dem Gestein vorzugsweise die Alkalien entzogen, wie die Analyse eines zer-

setzten (Tab. L, 59) und eines unzersetzten Trachyts (60) vom Laugarfjall zeigen, bis endlich ein fetter geschmeidiger Pfeifenthon zurückbleibt, der kleine Schwefelkieskrystalle enthält. Noch leichter zersetzen sich die basischen Palagonite und Pyroxengesteine. Vgl. die Analyse Tab. L, 61, der Palagonitsubstanz des Tuffs der Umgebungen der Krísuvíker Solfatare, und 62, des daraus entstandenen Thons, der gegen 30 pC. wohlausgebildeter Schwefelkieskrystalle enthielt, die abgeschlämmt wurden. Das Gemenge des Thons entspricht der empirischen Formel RO, 2 SiO_3 + 2 (R_2O_3, SiO_3) + aq. Der Thonschlamm aus einem in einem pyroxenischen Lavastrom stehenden kochenden Schlammkessel am Fuſse des Námarfjall bei Reykjalidh hatte die Zusammensetzung 63. Spuren ähnlicher Vorgänge findet man auch in den Gängen älterer trachytischer oder pyroxenischer Durchbrüche, und Bunsen bekämpft die Ansicht, als seien die hier bemerkbaren Erscheinungen durch einen Auslaugeproceſs durch Tagewasser bewirkt worden, indem die metamorphosirten Bestandtheile oft gar nicht fortgeführt sind. Ein den älteren wasserhaltigen Trapp im Hafen von Reykjavík durchsetzender Basaltgang hat dem ersteren an der Berührungsstelle durch Abschmelzen und schnelle Abkühlung eine trachytartige Erkaltungsrinde von der Zusammensetzung des Trapps gegeben, die aber nur 0,84 pC. Wasser hat (Tab. L, Analyse 64). Der Basalt sieht matt und erdig aus, enthält Schwefelkies und Kalkspath (65). Zählt man den metamorphisirten Kalk- und Eisenoxydulgehalt dem ursprünglichen Silicat wieder zu, so erhält man fast genau die Zusammensetzung der normalpyroxenischen Masse (66), es hat also keine Auslaugung stattgefunden. Das Tab. K, 36, analysirte Trachytganggestein hat sein pyroxenisches Nebengestein in eine pechschwarze, obsidianartige, Zeolith und Kalkspath enthaltende Masse verwandelt, die ein metamorphosirter Palagonittuff ist (Tab. L, Analyse 67), bei dem die Abwesenheit von Schwefel und Gyps beweist, daſs die Kohlensäure allein

Pneumatolytische Umbildungen.

Pneumatolytische Umbildungen.

die Metamorphose bewirkte. Restituirt man den Kalk des ursprünglichen Gesteins aus dem Kalkspathgehalt (Analyse 68), so erhält man fast genau die dem Palagonit (Tab. L, 48 a) sehr nahe kommende Zusammensetzung. Die Trachytklippe Arnarhinga am Laxáflufs ist von einem pyroxenischen Ganggestein durchsetzt, das durch erloschene Fumarolenwirkung an seinen Rändern in einen zerdrückbaren lavendelblauen Schwefelkies und kohlens. Kalk enthaltenden Thon verwandelt ist (Tab. L, 69). Nach dem Inneren des Ganges hin wird das Gestein schwerer zersprengbar, von weniger zersetztem Aussehen und in seiner ganzen Masse von Kalkspath durchschwärmt (Analyse 70). Es ist nichts ausgelaugt, sondern Kalkspath und Schwefelkies sind durch einfache Umsetzung an Ort und Stelle gebildet worden. Restituirt man die Radicale derselben als Kalk und Eisenoxydul, so erhält man ein trachytisch-pyroxenisches Gestein aus 1 Th. Trachyt und 2,521 Th. Pyroxenmasse. (Analyse 71, berechnet 72, Tab. L.)

Wo die pneumatolytischen und die zeolithischen Metamorphosen sich begegnen, entstehen die thonigen, zeolithischen Mandelsteinconglomerate, als Producte einer grofsen subterranen Fumarolenwirkung. Ein allmählig in Trapp übergehender Mandelstein (Analyse 74, Tab. L), der mit Drusen und derben Massen von Chabasit erfüllt ist, aus den Umgebungen von Silfrastadir, ergab bei einer Durchschnittsanalyse genau die Zusammensetzung des Trapps (Analyse 73, Tab. L), und auf wasserfreie Substanz berechnet haben beide die Zusammensetzung der normalpyroxenischen oder palagonitischen Masse.

Gangbasalt.

G. Bischof (1) hat den Gangbasalt der Eisensteingrube Alte Birke bei Siegen, der nach demselben durch Tagewasser schon verändert ist, so wie die durch Zersetzung aus ihm hervorgegangene Wacke und Wackenthon analysirt. Wir geben nur die Analysen und verweisen be-

(1) Lehrb. d. chem. u. phys. Geologie, Bd. II, 799.

züglich der für die Zersetzungsgeschichte labradorischer und augitischer Gesteine und die Bildung von Eisen- und Manganerzen durch die Einwirkung von Tagewassern wichtigen Folgerungen auf das Werk selbst. A. Basalt nach Aufschlufs mit kohlens. Kali und Flufssäure. B. Derselbe nach Bestimmung der Kohlensäure des Sphärosiderits und der organischen Substanz. C. Wacke. D. Wackenthon.

Gangbasalt.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO	NaO	FeO,CO_2	HO	C	Org. Subst.	Summe
A	41,35	7,06	27,88	5,65	8,33	1,68	2,06	—	0,8	3,20		98,01
B	41,35	7,06	2,57 *)	5,65	8,33	1,68	2,06 **)	22,52	0,8	—	7,98	100,00
C	17,07	10,38	44,51 *)	0,58	—	2,22	Spur	—	24,78	—	1,42	100,96
D	42,39	27,48	17,03	—	—	0,09	0,41	—	12,35	—	0,38	100,08

*) Oxydul. **) nach einer besonderen Bestimmung 0,98 pC. KO, 1,24 pC. NaO.

Trachydolerit.

Deville (1) hat das von ihm als Trachydolerit betrachtete Gestein des inneren Kegels der Soufrière auf Guadeloupe analysirt, mit welchem Bimssteine und Obsidian vorkommen (2), das aber demungeachtet Labrador (3) und freien Quarz führt und aufserdem Olivin und Magneteisen enthält. Den Quarz in einem jugendlichen vulkanischen Gestein betrachtet Deville als nach der Krystallisation der übrigen Gemengtheile gebliebenen Rückstand, und den Obsidian als die an die Oberfläche gestiegene, rasch erkaltende Mutterlauge. Am Fufs der Soufrière ist eine neue Lava ausgetreten, die ein spec. Gew. von 2,96 besitzt und nur 45 pC. Kieselerde, viel Magnesia und kein Kali enthält. Auch an anderen Orten kommen Obsidian und Bimsstein immer von den höchsten Theilen der Vulkane, z. B. auf Teneriffa, und haben das geringste spec. Gew. und die meiste Kieselerde. Wo die Laven von in sehr verschiedener Höhe gelegenen Ausbruchsstellen dieselbe Zusammensetzung haben, wie beim Aetna, da findet sich auch weder Obsidian, noch Bimsstein, und diese Unterschiede rühren wahrscheinlich von dem Flüssigkeitszustand der Masse im Innern her.

Spec. Gew.	SiO_3	Al_2O_3	KO	NaO	CaO	MgO	MnO	FeO	Summe
2,75	57,95	15,45	0,56	3,03	8,30	2,35	1,40	9,45	98,49

(1) Bull. géol. [2] VIII, 426; Instit. 1851, 146. 172 — (2) Vgl. S. 862 f. — (3) Vgl. S. 782.

Dolerit.

Deville (1) hat den Dolerit des Erhebungskraters der Soufrière auf Guadeloupe untersucht. Derselbe ist dunkelgrau oder schwärzlich und enthält Labrador, Augit, Olivin und Magneteisen. a. ist von dem Gipfel und enthält 0,89 pC. Wasser. b. ist etwas an der Oberfläche verändert, von einer benachbarten Localität und enthält 1,52 pC. Wasser. Bei dem letzteren wurden 3,50 pC. Magneteisen vor der Analyse entfernt.

	Spec. Gew.	SiO_3	Al_2O_3	KO	NaO	CaO	MgO	MnO	FeO	Summe
a*)	2,907	48,71	20,00	0,38	3,08	10,95	2,70	2,94	11,25	100,00
b**)	2,904	48,68	19,34	4,51		12,83	8,55	3,24	7,85	100,00

*) Aufschliefsen mit Fluorwasserstoffsäure. — **) Mit kohlensaurem Natron.

Obsidian.

Folgendes ist die Analyse des Obsidians von der Soufrière auf Guadeloupe nach Deville (2). Durch Erhitzung wird derselbe leicht zu einem Bimsstein.

SiO_3	Al_2O_3	KO	NaO	CaO	MgO	MnO	FeO	Summe
74,11	10,44	1,15	4,84	2,12	0,44	0,78	6,25	100,13

Bimsstein.

F. R. Schäffer (3) hat an mehreren Stellen im Ohmthal, in der Gegend von Marburg in Hessen und zwischen Marburg und Giefsen Ablagerungen von Bimssteinen nachgewiesen, von welchen er zeigt, dafs sie ihren Ursprung Ausbrüchen in der Nähe des Laacher Sees und zwar hauptsächlich des sogenannten Krufter Ofens verdanken, und durch Westwinde zur Zeit des Ausbruchs, zum Theil auch durch Wasser aus dem oberen Lahnthal an ihre jetzige Stelle gebracht wurden, und mit den Bimssteinen in Nassau gleiche Entstehung haben. Schäffer hat einige Analysen

(1) Bull. géol. [2] VIII, 425; Instit. 1851, 146. — (2) Bull. géol. [2] VIII, 427; Instit. 1851, 172. — Nach früheren Beobachtungen Erman's soll der *Marekanit* bei niederen Temperaturen bis 15° ein sehr guter Leiter sein, bei steigender Temp. immer schlechter leiten und schon bei 80° ein vollkommener Nichtleiter sein. Hankel (Berichte der Gesellsch. d. Wissensch. zu Leipzig 1851, II. Hft., 118) beweist nun, dafs diese scheinbare Abweichung vom Verhalten anderer glasartiger Körper darin ihren Grund hat, weil der Marekanit bei niederer Temperatur sehr hygroscopisch ist. — (3) Die Bimssteinkörner bei Marburg in Hessen und deren Abstammung aus Vulkanen der Eifel, Marburg 1851; J. pr. Chem. LIV, 16; Pharm. Centr. 1851, 885.

Bimsstein.

dieses und anderer Bimssteine angestellt, aus denen er den Schlufs zieht, dafs in ihnen das Verhältnifs der Basen R_2O_3 zur Kieselerde nahe dasselbe ist, dafs dagegen das zwischen der Basen RO und der Kieselerde nicht übereinstimmt, was von der Wirkung der Atmosphärilien herrührt, indem ihnen sehr basische Silicate der Alkalien entzogen wurden und Wasser an deren Stelle trat.

A. ist ein Bimsstein vom Krufter Ofen mit Einmengungen von glasigem Feldspath, Hauyn und einzelnen kleinen Hornblendekrystallen. B. Bimsstein von Neuwied mit kleinen Thonschiefertheilchen, glasigem Feldspath, Spuren von Hauyn oder Nosean. C. Bimsstein von Engers mit wenigen Spuren von glasigem Feldspath. D. Bimssteintrümmergestein von Gisselberg bei Marburg, kleine, durch ein nicht ganz entfernbares thoniges Bindemittel verbundene Körnchen. — a. Aufschliefsen mit kohlens. Natron; b. mit Salzsäure, wobei ein unlöslicher Rückstand bleibt, der mit Borax und Phosphorsalz farblose Gläser, mit Soda Spuren von Mangan gab.

Deville (1) untersuchte einen Bimsstein, der aus einem trachytischen Gestein der Soufrière auf Guadeloupe entsteht (E).

	A.		B.		C.		D.		E.
Spec. Gew.	2,031		1,695 - 1,709		1,74		2,06		
	a.	b.	a.	b.	a.	b.	a.	b.	
SiO_3	57,89	50,95	56,47	38,71	50,06	45,03	58,02	35,21	69
Al_2O_3	19,12	15,09	19,40	13,58	18,34	14,33	12,95	11,66	9,69
Fe_2O_3	2,45	2,25	3,54	5,60	2,89	3,10	9,51	6,36	8,39 *)
CaO	1,21	1,04	0,67	2,15	1,29	0,55	1,92	1,53	3,32
MgO	1,10	0,14	0,72	2,37	1,17	0,85	1,18	1,10	3,18
NaO	6,65	6,65	11,17	10,03	4,49	4,49	1,87	0,69	3,32
KO	9,23	9,23	3,12	3,39	5,81	5,81	0,13	0,83	1,52
Mn	—	—	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
HO	2,40	2,39	5,24	5,90	15,06	12,41	15,02	18,62	—
Unlöslich	—	13,14	—	17,78	—	17,74		24,20	—
Summe	100,05	100,88	100,33	99,51	99,11	100,31	100,60	100,20	99,08
Sauerstoffverhältnisse. SiO_3	28	28	24	24	24	24	24	24	—
R_2O_3	8,7	8	8,12	9	8,53	7,5	6,98	9,46	—
RO	4	4	3,44	5	2,61	3,8	1,28	1,53	—

*) Eisenoxydul.

(1) Bull. géol. [2] VIII, 427.

Geschichtete Gesteine. Einflufs der Vegetation auf die Ablagerung von Kalk.

R. Ludwig (1) beschreibt Kalktuffablagerungen bei Ahlersbach unweit Schlüchtern, die durch eine aus dem Muschelkalk kommende Quelle, und zwar da gebildet werden, wo dieselbe, welche nur 0,034 pC. kohlens. Kalk enthält und in der Minute 4 bis 5 Cubikfufs Wasser liefert, über einen mit *Hypnum tamariscinum* überwachsenen Abhang fliefst, wodurch das lebende Moos unten von kohlens. Kalk umhüllt wird, aber an den Spitzen fortgrünt. Es ist die Aufnahme der nur schwach gebundenen Kohlensäure durch das Moos, nicht die Verdunstung, welche die Abscheidung des kohlens. Kalkes bewirkt, da im vorbeifliefsenden Bache unter tieferer Wasserbedeckung wohl Wassermoos mit Kalkrinde überzogen wird, sich aber nie auf dem Gestein eine Kalktuffbildung zeigt. Aehnliche bedeutende Ablagerungen, die nach einer angestellten Berechnung etwa 500 Jahre zu ihrer Bildung erforderten, finden sich in der Nähe. Der Kalk- und Kohlensäuregehalt des Wassers, das dieselben bildete, war in früherer Zeit nicht gröfser, wie jetzt, denn ein Sinter, wie ihn stark kalkhaltige Sauerquellen liefern, ist nicht vorhanden, sondern das 10 bis 14 Fufs mächtige Lager besteht ganz aus übersintertem Moos mit aufrecht stehenden Stengeln. — Auch Schauroth (2) macht auf den grofsen Antheil aufmerksam, den die felsenbedeckenden Moose und Gräser an der Bildung von Kalktuff in den Thälern von Kalkgebirgen haben, und glaubt auch, dafs dieselben seine Bildung erst möglich machen. Verschiedene Pflanzenspecies bedingen die verschiedenen Structuren des Tuffs. Nach Schauroth nehmen an den Tuffbildungen von Weissenbaum in Thüringen, die derselbe näher beschreibt, *Hypnum molluscum* Hedw. und *Didymodon capillaceus* Hedw. den thätigsten Antheil. Das erstere bildet einen löcherigen festen Tuff mit glatter übersinterter Ober-

(1) Jahresber. der Wetterauischen Gesellsch. f. 1847 bis 1850. — (2) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. III, 135; Froriep's Berichte über die Fortschritte d. Nat. und Heilk. 1851, 425.

fläche, letzteres einen lockeren und porösen Tuff. — Schauroth meint, dafs die Ursache der Entstehung nur in dem durch die Moose erschwerten Durchgang des doppelt-kohlens. Kalkes und der dadurch erleichterten Verdunstung liege. Der chemischen Wirkung der Pflanzen ist indessen gewifs, worauf auch Ludwig aufmerksam macht, ein gröfserer Antheil zuzuschreiben, wie denn sicherlich nicht blofs Moose, sondern hauptsächlich Süfswasser- und Meeresalgen unter Wasserbedeckung zu grofsen Kalkablagerungen Veranlassung geben und gewifs auch bei der Entstehung der grofsen Kalkformationen der Erde wesentlich mitgewirkt haben.

Milleporen-Kalk.

Damour (1) hat aufser den bereits früher (2) mitgetheilten Analysen von Milleporen noch einige andere angestellt. a) Neue Art von Melobesia von der Küste von Algier, wo sie in grofser Menge an den der Brandung ausgesetzten Orten vorkommt. b) Amphiroa tribulus. c) Halymeda opuntia. d) Galaxaura fragilis. Bei c und d bilden die erdigen Theile nur eine Rinde auf der Oberfläche, während sie bei den anderen in das Innere des Gewebes eindringen.

	CaO, CO_2	MgO, CO_2	NaO	KO	SO_3	PO_5	Cl	CaO, SO_3	Org. Mat.	Feuchtigkeit*)	Summe
a.	72,78	12,32	1,75	0,65	1,25	0,88	0,34	—	3,95	1,40	99,30 **)
b.	70,83	16,99	0,89	0,39	0,93	0,27	0,53	0,20	6,40	1,38	98,81
c.	86,17	0,56	1,13	0,54	unbest.		0,84	0,55	8,30	0,80	98,89
d.	72,56	0,86	0,78	1,02	unbest.		1,17	1,80	17,50	2,20	98,79 †)

*) Die Proben waren bei 50° zwei Standen lang getrocknet worden. — **) Incl. 0,20 Fe_2O_3 und 4,28 Quarzsand. — †) Incl. 0,95 SiO_3.

Korallen-Kalk.

Silliman d. j. (3) analysirte viele von den riffebauenden Korallen, die er von Dana erhalten hatte, welcher ihre Härte auf 3,5 bis 4 bestimmte, wonach es nicht unwahrscheinlich ist, dafs dieselben, wie auch die Schalen vieler Mollusken, aus Arragonit bestehen. Nach der Entfer-

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXII, 362; Compt. rend. XXXII, 253; Phil. Mag. [4] I, 434; Edinb. Phil. J. LI, 85; J. pr. Chem. LII, 407; Pharm. Centr. 1851, 298. — (2) Jahresber. f. 1850, 812. — (3) Dana, Structure and Classification of Zoophytes, Philadelphia 1846, in de la Beche Geological Observer, 193; Sill. Am. J. [2] XII, 174.

Korallen-Kalk.

nung der organischen Substanz, welche zwischen 2,11 bis 9,43 pC. wechselte, bestand der Rest zu 97 bis 99 pC. aus kohlens. Kalk, aus Kieselerde in löslicher Modification, Kalkerde, wahrscheinlich in Verbindung mit Kieselerde, kohlens. Magnesia, Fluorcalcium, Fluormagnesium, phosphors. Magnesia, Thonerde und Eisen. Neun Arten wurden genauer untersucht,' und zwar : 1. Porites favosa von den Sandwichinseln, 2. Madrepora palmatum von Westindien 3. Madrepora spicifera von Ceylon, 4. Madrepora prolifera von den Bermuden, 5. Madrepora plantagenea von Ceylon, 6. Pocillipora ligulata von den Sandwichinseln, 7. Meandrina phrygia von Ceylon, 8. Astraea Orion von Ceylon, 9. Astrea. Nach Entfernung des kohlens. Kalkes und der thierischen Materie gab der Rest der unorganischen Stoffe in Procenten :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Kieselerde . . .	22,00	12,5	13,50	10,32	23,74	5,35	11,0	30,01	8,70
Kalkerde . . .	13,03	7,5	10,40	15,37	35,01	7,17	25,9	17,45	16,74
Magnesia . . .	7,66	4,2	1,63	39,49	1,35	0,49	0,8	24,57	45,19
Fluorcalcium . .	7,83	26,34	34,85	7,50	8,88	4,05	15,0	0,85	0,71
Fluormagnesium .	12,48	26,62	19,06	2,62	20,44	4,25 *)	23,2	4,31	2,34
Phosphors.Magnesia	2,70	8,00	5,87	0,25	3,46	16,30	4,7	0,32	0,34
Thonerde und Eisen	16,00	14,84	14,69	25,25	7,12	35,00	19,4	22,49	25,97
Eisenoxyd . . .	18,30	—	—	—	—	27,39	—	—	—

*) Phosphors. Kalkerde.

Dolomit.

Da manche Dolomite der Lahngegenden allmälig von ihrer ersten Entstehung aus dichtem Kalkstein in thonige Massen und wirklichen Thon übergehen, welcher an einigen Orten ziemlich mächtig die Dolomite bedeckt und Braunsteinnester einschliefst, so glaubt Grandjean, dafs durch den von ihm angenommenen Vorgang der Dolomitisirung, oder die Auslaugung des gröfseren Antheils der kohlens. Kalkerde im Kalkstein durch Gewässer, am Ende auch dieser Thon gebildet worden sei. G. Bischof (1) theilt diese Ansicht und findet in dem Resultat einer von ihm angestellten Analyse eines Stringocephalenkalkes *(A)* aus

(1) Lehrb. d. chem. u. physik. Geol., II, 1175.

Dolomit.

dem Dolomitgebiete von Tiefenbach in Nassau hinreichenden Grund für diese Behauptung, indem dieser nach der Extraction der erdigen Carbonate 26,07 pC. eisenhaltigen Thones geliefert haben könnte. G. Bischof findet eine weitere Begründung für die angeführte Dolomittheorie in dem Verhalten magnesiahaltiger Kalksteine zu Gewässern, welche mit Kohlensäure gesättigt sind, indem diese aus Kalksteinen gar keine oder nur schwache Spuren kohlens. Magnesia auflösen, die kohlens. Magnesia in den zurückbleibenden Kalkmassen sich darum immer mehr concentriren müsse; 9534 Gr. des unter (B) angeführten Rauhkalksteins von Stadtbergen hatten nach einer 24stündigen Digestion in Wasser, durch welches Kohlensäure strömte, an dasselbe abgegeben 2,93 Grm. kohlens. Kalkerde, und nur eine schwache Spur kohlens. Magnesia, während von dem Kalkstein (C) von demselben Fundort von 6660 Grm. 4,29 Grm. kohlens. Kalkerde und keine Spur kohlens. Magnesia abgegeben waren. Bischof nimmt übrigens aufser der angegebenen Entstehungsweise des Dolomits für viele auch noch einen Austausch eines Theils des kohlens. Kalks im Kalksteine gegen die kohlens. Magnesia in Gewässern an (1).

	Kohlens. Kalkerde	Kohlens. Magnesia	Kohlens. Eisenoxydul *)	In Säuren unlöslicher Thon	Summe
A.	69,00	2,34	8,18 *)	20,43	99,95
B.	98,22	1,32	0,17 **)	0,51 †)	100,22
C.	84,37	11,54	1,15	1,36 ††)	98,42

*) manganhaltig, war gröfstentheils als Oxyd vorhanden. — **) Eisenoxyd. — †) Eisenoxydsilicat. — ††) Kieselsäure und Kohlenstoff.

F. Pfaff (2) hält den Dolomit des fränkischen Jura — und nur für diesen macht er seine Ansicht geltend — für einen, durch den Zutritt von kohlens. Magnesia und kohlensäurehaltigem Wasser vermittelst Quellen und Flüssen, oder auf dem Grunde von Seen, in welchen sich kohlens. Magnesia befand, nach seiner Ablagerung von oben nach

(1) Vgl. die ausführliche Begründung seiner Ansichten durch Experiment und Theorie in dessen Lehrbuch, II, 1100 bis 1190. — (2) Pogg. Ann. LXXXII, 465; Froriep's Berichte über die Fortschritte d. Nat. u. Heilk. 1851, Nr. 375.

Dolomit. unten veränderten Kalkstein. Nichts spreche für die Gegenwart von aufsteigenden Quellen, obgleich die Reliefformen des Landes durch Erderschütterungen ohne Zweifel verändert worden seien. Der fränkische Dolomit bilde die obere Lage des weifsen Jura, sei aber kein Formationsglied. Mitten innerhalb desselben komme auch unveränderter geschichteter Kalkstein vor. Aus dem dolomitischen Ansehen des Gesteins könne man nicht auf den Magnesiagehalt schliefsen; der letztere wachse im Ganzen nach oben zu, aber in gleicher Höhe an verschiedenen Orten sei der Gehalt daran verschieden, die Dolomitisationsgrenze daher eine sehr ungleiche. Auch erfolge der Uebergang aus dem magnesiafreien Kalk in den magnesiahaltigen sehr allmälig. Ein Kalk bei Streitburg enthält keine Magnesia; ein deutlich geschichteter Kalk von dem Berge der Ruine von Neudeck hat 2,19 pC. kohlens. Magnesia, 91,43 pC. kohlens. Kalk und 6,38 pC. in Salzsäure unlösliche Bestandtheile, etwas höher hinauf am Gipfel enthält derselbe 7 pC. kohlens. Magnesia. Bei Muggendorf fand Pfaff ganz nahe bei einander in dem einen Gestein 10,34, in einem anderen 24,93 und bei einem dritten 39,99 pC. kohlens. Magnesia, den höheren Gehalt nach oben. Von zwei einige hundert Schritte von einander entfernten Punkten bei Muggendorf, aber in gleicher Höhe, sind die unter A und B analysirten Stücke. Auch in ganz geringen Entfernungen zeigt sich ein verschiedener Gehalt. C ist von einem Felsen vom westlichen Ende der Streitburg, D. von der Bergspitze, auf welcher die Ruine Neudeck steht, E. von der Kupferburg, F. von einem, oberhalb Muggendorf gelegenen Felsen. Die gröfste Entfernung von C bis F beträgt etwa eine halbe Meile.

Alle untersuchten Gesteine enthielten etwas Bitumen und die meisten Eisenoxydul, von letzterem aber höchstens 0,33 pC. Der unlösliche Bestandtheil war Thon.

	A.	B.	C.	D.	E.	F.
In Salzsäure unlösliche Bestandtheile	6,88	2,90	7,27	7,28	4,24	1,40
Kohlens. Kalk	82,00	72,16	75,85	86,45	52,43	60,33
Kohlens. Magnesia . . .	11,22	24,94	17,38	6,32	43,33	38,27

Dolomit.

J. Durocher (1) stellte Dolomit in krystallinischen Körnern dar, indem er wasserfreies Chlormagnesium mit Kalkstein in einem verschlossenen Flintenlauf bis zum dunklen Rothglühen erhitzte. Der Dolomit umschliefst kohlens. Eisen, das dadurch erzeugt wird, dafs das Eisen des Flintenlaufes ein wenig vom Chlormagnesium angegriffen wird, und sich Eisenchlorür bildet, welches durch Wirkung auf den Kalkstein sich in kohlens. Eisenoxydul umwandelt. Durocher sucht damit die bekannte Theorie der Dolomitbildung durch die Wirkung von aufgestiegenen Magnesiadämpfen bei der Eruption von Gesteinen zu stützen.

A. Gaudry (2) beschreibt den Metamorphismus des devonischen Kalks in Dolomit im Contact mit Erzgängen von Stolberg in Rheinpreufsen, und auch er kommt hinsichtlich der oberflächlichen Dolomit- und Galmeiablagerungen der dortigen Gegenden zu dem schon anderweitig (3) für dieselben und ähnliche Bildungen geäufserten Schlufs, dafs sie immer mit in die Tiefe reichenden Gängen in Verbindung stehen.

In Predazzo ist der von Syenit und Dolerit durchbrochene Kalkstein nach oben in einen weifsen, körnig krystallinischen Marmor, den von Petzholdt sogenannten Predazzit verwandelt, der ein spec. Gew. von 2,634 bei 19°,1 und eine Härte von 3 hat. Nach J. Roth (4) hat dieser Marmor aus der oberen Parthie des Hauptbruchs die Zusammensetzung A, 1 u. 2, und ist nach der Formel $2 CaO, CO_2 + MgO, HO$ zusammengesetzt. Das Wasser entweicht erst bei 400°. Die Analyse eines verwitterten, gallig porösen Predazzits von demselben Orte (Analyse B, 1 u. 2), dessen

(1) Compt. rend. XXXIII, 64; Instit. 1851, 286; Arch. ph. nat. XVIII, 348; Phil. Mag. [4] II, 504; Jahrb. Min. 1852, 328; J. pr. Chem. LIV, 1; Pharm. Centr. 1851, 669; Froriep's Berichte über die Fortschritte d. Nat. und Heilk. 1851, Nr. 391. — (2) Bull. géol. [2] VIII, 105. — (3) Von Delanoue, Krug von Nidda und Monheim, vgl. Jahresber. f. 1850, 773. — (4) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. III, 140; J. pr. Chem. LII, 346; Pharm. Centr. 1851, 553; Sill. Am. J. [2] XII, 214.

Dolomit.

spec. Gew. 2,730 beträgt, zeigt, dafs der gröfste Theil der Magnesia wahrscheinlich durch Einwirkung von gelöstem Kalkbicarbonat als MgO, 2 CO_2 fortgeführt und dabei CaO, CO_2 gefällt wurde.

Unter dem Predazzit findet sich ein durch geringe Mengen Eisenoxydoxydulhydrat graugefärbter, bandstreifiger Kalk, von dem spec. Gew. 2,613 bei 19,2° und der Zusammensetzung C 1 u. 2, die nach Abzug von 3,28 SiO_3, 0,20 Al_2O_3, 2,60 FeO, Fe_2O_3 = 6,08 pC. der Formel CaO, CO_2 + MgO, HO entspricht. Roth giebt dieser Verbindung den Namen Pencatit. Ein von Damour untersuchtes Verwitterungsproduct dieses Kalkes giebt ebenfalls Zunahme an CaO, CO_2 und Abnahme an MgO und HO. Die fortgeführte Magnesia setzt sich als Hydromagnesit in den Spalten ab.

	HO	CO_2	CaO	MgO	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Summe
A 1	6,96	33,35	44,67	14,54 *)		0,48 **)		100,00
2	7	33,98	42,68	14,05	0,29	0,49		98,44
B 1	—	44,87	53,07	1,86	0,57	—	—	100,37
2	—	43,98	53,54	1,86	0,38	—	—	99,76
C 1	10,26	27,45	33,53	23,27	3,28	0,20	2,68	100,67
2	36,55		33,65	22,89	2,09	4,51		99,69

*) Aus dem Verlust bestimmt. — **) incl. SiO_3.

Krystallinischer Kalkstein.

Delesse (1) hat die von Gneus umschlossenen krystallinischen Kalksteine der Vogesen und die in ihnen reichlich ausgeschiedenen Mineralien, sowie auch viele ähnliche Kalksteine von anderen Orten untersucht. Die Mineralien, welche sie führen, sind hauptsächlich Glimmer (2), Pyrosclerit (3) (ein nach Delesse in der Geologie wichtiges Mineral, das oft als edler Serpentin beschrieben wurde, mit dem es zusammen vorkommt), Augit (4), Hornblende (5), Graphit, Spinell, Chondrodit, Magnetkies, Eisenkies, Orthoklas (6), Sphen, Quarz, Chlorit, Tremolit, welche besonders

(1) Ann. min. [4] XX, 141; Bull. géol. [2] IX, 120; Arch. ph. nat. XIX, 153; Ann. ch. phys. [3] XXXII, 369; Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. IV, 22. — (2) Vgl. S. 785. — (3) Vgl. S. 799. — (4) Vgl. S. 769. — (5) Vgl. S. 773. — (6) Vgl. S. 780.

Krystallinischer Kalkstein.

in Nieren sich finden, oder auch, wie namentlich der Glimmer, der Pyrosclerit und der Sphen, in den Kalkstein eingesprengt sind. In den Nieren findet sich in Zonen von Innen nach Aufsen Orthoklas allmälig übergehend in Pyrosclerit, in beiden kommen Hornblende, Augit und Sphen vor, und der Glimmer hüllt das Ganze ein. Bisweilen findet sich blofs Glimmer und Pyrosclerit, der Feldspath scheint dann ganz in den letzteren umgewandelt zu sein, und besonders ist dies der Fall, wo die Nieren von Spalten durchzogen sind; der Feldspath mufs hierzu seine Alkalien, einen Theil seiner Kieselerde verloren und Wasser und Magnesia aufgenommen haben. Die meisten der genannten Mineralien finden sich auch in dem einschliefsenden Gneus als sehr unregelmäfsige Gänge. Auf Drusen in diesen Gängen kommen Orthoklas, Albit, Asbest, Sphen und Quarz vor. Granat und Hornblende, der erstere oft stellenweise längs kleiner Klüftchen in Chlorit umgewandelt und mikroscopische Körner von Magneteisen enthaltend, die letztere mit Augit zusammen, oder aus ihm hervorgegangen, finden sich hauptsächlich an der Berührung des Gneus und Kalksteins. Die Nieren des Kalks und die Gänge des Gneus haben die meisten Mineralien gemeinsam, was auf eine gleichzeitige Entstehung beider hinweist. Delesse glaubt, dafs diese Kalksteine eine metamorphische Entstehungsweise haben und ihr Metamorphismus mit dem des Gneus gleichalterig ist, während krystallinische Kalksteine von anderen Orten mit manchen Mineralien, welche auch in dem Kalke des Gneus vorkommen, ein sehr verschiedenes Alter haben können. Ueberhaupt biete der mineralogische Charakter dieser krystallinischen Kalksteine grofse Uebereinstimmung dar, und Delesse giebt eine tabellarische Zusammenstellung der bekannten Verhältnisse (1). Die Zahl sämmtlicher Mineralien beläuft sich auf 74, die Mineralien der krystallisirten Dolo-

(1) Bull. géol. [2] IX, 126.

Krystallinischer Kalkstein.

mite scheinen sich nicht von ihnen zu unterscheiden; indessen hat der Dolomit der Somma nur 31 und derselbe enthält von den vielen Magnesiaverbindungen hauptsächlich die wasserfreien. Der metamorphische Charakter der krystallinischen Kalksteine der Vogesen ist nach Delesse dadurch bewiesen, dafs sie alle an Stellen vorkommen, die auf einer nur wenig gekrümmten oder selbst geraden Linie liegen; auch darin, dafs sie Graphit enthalten, der einen vegetabilischen oder thierischen Ursprung habe. Die Mineralien in den gangartigen Vorkommnissen des krystallinischen Kalksteins dagegen, Schwefel- und Antimonverbindungen und andere metallische Mineralien, die mit Flufsspath, Barytspath, Quarz, Eisencarbonat oder mit andern die Gangart bildenden Mineralien sich finden, seien als metallführende Emanationen auf die Krystallisation des Kalkes und des Gneus gefolgt. Diese Kalke der Vogesen seien also anfangs gewöhnliche, auf wässerigem Wege gebildete Kalkschichten des Uebergangsgebirges gewesen; unter dem Einflufs der Wärme, und durch die Zuführung von Alkalien und anderen Stoffen, seien neue Molecularattractionen thätig geworden. Gröfsere Wärme müsse da gewesen sein, denn Spinell, Chondrodit, Granat, Hornblende und Augit seien Bildungen auf feurigem Wege. Auf der anderen Seite sei die Schmelzung nicht vollständig gewesen, da in den ganz ähnlichen krystallinischen Kalksteinen von Norwegen sich Polypenreste finden. Eine Schmelzung sei auch wegen der sehr mannigfaltigen Silicate nicht denkbar, die entweder mit freier Kieselerde oder mit nicht mit Basen gesättigten Silicaten vorkommen; auch kommen freie Basen vor, wie Periklas und Korund, auch Metalloxyde und zusammengesetzte Oxyde, wie Spinell, Perowskit, wo das Oxyd, welches die Rolle einer Säure spielt, viel weniger energisch als die Kieselerde ist. Nach der Krystallisation des Gneus und des Kalkes wurden gewisse Mineralien wahrscheinlich durch chemische, von Infiltration herrührende Thätigkeit modificirt, es bildeten sich neue Mineralien durch Pseudomorphose, vor Allen der Pyrosclerit. Delesse

Tabelle ●. Gegenüber Seite 872.

Anan von Kalksteinen un d Dolomiten.

Kohlens. Kalkerde . . . .
Kohlens. Magnesia . . .
Mangan . . .
Eisen . . . .
Chlor . . . .
Phosphorsäure .
Rückstand . .
Kohlens. Eisenoxydul und Thonerde . .
Thonerde und Eisenoxyd .
Summe . . . .

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
2,706	2,689	2,694	2,702	2,844	2,822	2,680	2,749	2,665	2,670	2,593
3,8	5,5	3,5	3,8	4,5	5,0	4,2	4,0	6,0	5,0	4,0
2,925	4,925	1,075	2,925	0,225	0,025	6,283	10,050	24,583	38,150	10,283
0,700	1,850	0,350	1,125	—	—	2,513	3,146	2,914	6,978	2,380
0,725	1,475	0,475	0,925	0,125	0,275	0,853	1,220	1,453	1,020	1,258
2,828	3,264	2,921	4,957	46,138	44,615	1,932	1,811	2,469	1,836	1,710
9,930	84,444	92,430	87,380	51,480	52,730	84,686	82,686	65,386	50,586	82,686
—	—	—	*)	—	—	—	—	—	—	—
7,108	95,958	97,251	97,312	97,958	97,645	96,273	98,913	96,805	98,570	98,312
2,892	4,042	2,749	2,688	2,042	2,355	3,727	1,087	3,195	1,430	1,688

*) Eisenoxyd und Thonerde.

12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.	21.	22.
2,738	2,682	2,702	2,706	2,700	2,706	2,674	—	—	—	—
5,8	3,5	4,0	3,5	4,0	3,5	4,0	—	—	—	—
5,725 } 7,400 }	0,325	0,425	0,325	0,525	0,625	0,425	1,425	2,775	1,625	1,525
9,225	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,493	1,784	1,404	2,049	1,822	1,518	2,277	40,657	33,783	34,502	26,796
6,330	96,100	96,050	95,700	95,900	95,400	95,650	56,050	61,800	62,400	65,300
,125*	0,925	0,925	0,775	0,675	0,925	0,775	0,375	0,375	0,425	3,775
2,198	99,124	98,804	98,849	98,922	98,468	99,127	98,501	98,733	98,952	97,396
7,802	0,876	1,196	1,151	1,078	1,532	0,873	1,499	1,267	1,048	2,604

* Manganoxyd.

Kohlens. Kalkerde . . . .
Kohlens. Magnesia . . .
Rückstand . .
Manganoxydul-oxyd . . .
Eisenoxyd . .
Mangan . . . Sp
Chlor . . . . Sp
Phosphorsäure. Sp
Schwefelsäure .
Magnesia . .
Kohlens. Eisenoxydul . . .
Bitumen . . .
Kieselerde . .
Thonerde . .
Kohlens. Kali .
Wasser . . .
Kali . . . .
Natron . . .
Summe 10

von Schichten, die am rechten Salzachufer zwischen dem Tännengebirge
burgs unter den s. g. Gervillienschichten — dem unteren Lias —
Gervillienschichten selbst entnommen. 1. Petrefactenführender
vom Gais- oder Schobergraben im Wiesthale bei Adneth, dunkelgrau,
ein vom Hochleitengraben in Gaisau, dunkelgrau, erdig mit muschli-
ein vom Ochsenberg bei Ebenau. 4. Kalkstein vom Angerberg bei
om Angerberg bei Hintersee, wechsellagernd mit 4, stark bituminös.
rg am Aubach, nördlich von Abtenau. (1 reagirte auf Phosphorsäure, 1 und
gan, 2 und 4 auf Alkalien, alle auf Bitumen. Der Gewichtsverlust rührt
auf Rechnung von Wasser oder Kohlensäure, an die das Eisenoxyd ge-
11 sind Kalksteine, die über den rothen Liaskalken, den
ren liegen. 7. Kalkstein vom Steinbruch am Heuberg bei Oberalm.
n in der Thalsohle. 9. Ebendaher. 10. Vom Hochleitengraben in der
tze des Schleegensteins. Alle zeigten Spuren von Kali oder Natron,
von Mangan. 12. Thoniger schwarzer Kieselkalk, unmittel-
Liaskalk, dünngeschichtet und thonschieferähnlich. 13 bis 18.
öchsten Schichten der kieseligen Kalksteine 6 bis 10. 13. Kalk-
unsberg im Kleinwieslachthal. 14. Vom Hochleitengraben in Gaisau über
Madlhöhe im Wiesthale. 16. Vom Steinbruch am Heuberge bei Oberalm
mit 7 wechsellagernd.) 17. Vom linken Salzachufer nächst der Brücke
kerfürst unter dem hohen Göll. Alle diese Kalke zeigten Spuren von
tumen, wefshalb sie lichtbraun sind. Ueber diesen Kalken treten die
auf. 19 bis 22 sind Dolomite vom Festungs- und Kapuziner-
. Dolomit vom Festungsberge in Salzburg, mit breccienartigem Aus-
lich, dicht. 21. Desgl. 22. Dolomit vom Kapuzinerberg in Salzburg.
von Mangan, sowie alle Spuren von Bitumen.

1. Feinkörnig
vom Hilariberg be
bei Predazzo. 6.
Ledro. 8. Dolo
Brixen im Brixenth
11. Dolomit vom S
Kofels. 13. Dolon
innthale. 14. Do
innthale. 16. Ca
Elmeberg bei Pico
Ammonitenkalk vo
thale. 21. Kalkg
Enneberg. 23. Ka
stein von Stranden

16.	17.	18.	19.	20.	21.	22.	23.	24.	25.	26.	27.	28.
2,73	2,83	2,693	2,81	2,77	2,82	2,77	2,77	2,74	2,78	2,78	2,77	2,71
97,979	61,179	89,59 c	57,68	55,69	54,98	54,59	54,89	56,67	53,58	56,23	56,79	56,40
1,020	35,690	0,81	40,63	4,21	43,71	44,07	44,48 d	42,55 e	42,63	43,11	42,15 f	40,75
0,249	2,937	0,21	0,60	1,30	0,49	0,42	0,22	0,20	0,81	0,38	0,38	1,18
—	0,079	0,39	0,46	0,58	0,35	0,44	0,41	0,58	2,35	0,13	0,68	1,40
—	0,115	—	0,63	0,22	0,47	0,48	—	—	0,63	0,15	0,27	0,27
100,0	100,0	100,00	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

36.	37.	38.	39.	40.	41.	42.	43.	44.	45.	46.	47.	48.
2,57	2,57	2,50	2,54	2,42	2,36	2,48	2,49	2,46	2,52	2,27	2,604	2,33
92,00	96,34	96,52	93,50	94,92	96,24	95,20	86,37	84,37	82,07	87,07	97,06 m	93,65
1,98	1,24	1,38	1,53	1,48	1,54	1,42	1,05	0,89	1,04	1,38	2,06	5,50
1,01	0,40	0,35	1,33	0,61	0,48	0,59	1,21 i	2,54	3,24	2,72	0,34	0,42
4,27	1,26	0,98	1,85	2,59	0,66	3,19	10,48	10,95	12,22	7,93	0,54	0,20
0,74	0,76	0,77	1,79	0,40	1,08	—	0,89	1,25	1,43	0,90	—	0,23
100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,40	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Kalk. — c Aus dem Verlust bestimmt. Direct gefunden 98,87 pC. — d Aus dem Verlust be-
e Aus dem Verlust bestimmt. Direct wurde erhalten 44,88 pC. — f Aus dem Verlust bestimmt.
bestimmt. — h In Salzsäure löslich. — i In Salzsäure nicht löslich. — k Darin Kieselsäure. —
s Oxyd berechnet), 0,18 Manganoxyd (als Oxydul berechnet), 0,30 Thonerde und Phosphorsäure. —
n gefunden 97,88 pC.

die Lahn bei Diez. 24. (Przihoda). Unterhalb dem St. Petersfelsen bei Diez.
. (Przihoda). Vom rechten Lahnufer bei Steeten, Amt Runkel. 26. (Przihoda).
om rechten Lahnufer bei Dietkirchen, Amt Limburg. 27. (Przihoda). Von Hassel-
ch, Gemarkung Gaudernbach, Amt Weilburg. 28. (Przihoda). Gemarkung Weinbach,
istrict Geiersberg, Amt Weilburg. — Kalksteine des Cypridinenschiefers.
. (Schaffner). Von Bicken, Amt Herborn. 30. (Frisch). Ebendaher. 31. (Wil-
enstein). Ebendaher. 32. (?) Kalkschalstein mit Enkriniten, Gemark. Aumenau, District
chamberg, Amt Weilburg. 33. (Fresenius). Von Odersbach, Amt Weilburg Litori-
llenkalke. 34. (Wildenstein). Mühlweg bei Wiesbaden. Oberste Schicht des
torinellenkalkes. 35., 36., 37., 38. (Wildenstein). Steinbruch an der Spelzmühle.
. (Bergsträfser). Ebendaselbst. 40. (Wildenstein). 41. (Fuchs). 42. (Fränkel).
on Budenheim auf der linken Rheinseite. 43. (Leyendecker). Von der Spelzmühle.
. (?) 45. (?) 46. (Philippi). Zwischen dem Bierstadter Weg und der Erbenheimer
haussee bei Wiesbaden. 47. (Frisch). Litorinellenkalk von Flörsheim. 48. (Frisch).
üfswasserkalk von Flörsheim. 49. (Fresenius). Plattenförmiger Litorinellenkalk un-
eit der Kahlsmühle zwischen Wiesbaden und Schierstein. 50. (Fresenius). Muschel-
alkdolomit, Trier'scher oder sogenannter Moselkalk aus Saarbrücken.

führt zur Unterstützung seiner Ansichten noch mehrere Beispiele von einer Bildung der Feldspathe in geschichteten Gesteinen in Grauwacken mit Pflanzenresten, z. B. bei Thann und im Süden der Vogesen, an.

Krystallinischer Kalkstein.

Joh. Czjzek giebt eine ausführliche Geschichte der österreichischen Marmorarten (1).

Kalksteine.

V. Hubert (2) hat verschiedene Kalksteine und Dolomite aus Südtyrol untersucht. Bei allen finden sich neben den angegebenen Bestandtheilen Spuren von Kali, Natron und bei wenigen von Schwefelsäure. (Vgl. Tab. O, 1 bis 24.) — Lipold (3) analysirte Kalksteine und Dolomite aus den Salzburger Alpen. (Vgl. Tab. P, 1 bis 22).

Ueber hydraulische Kalke vgl. S. 693 f.

R. Fresenius (4) hat von seinen Schülern eine Untersuchung vieler Kalksteine und Dolomite von Nassau vornehmen lassen. (Vgl. Tab. Q.)

Talkschiefer.

R. Richter (5) analysirte unter Scheerer's Leitung Talkschiefer vom Gastein.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	HO	Summe
50,81	4,53	7,58		31,55	4,42	98,99

Glimmerschiefer.

G. Bischof und Kjerulf (6) haben Glimmerschiefer von verschiedenen Fundorten untersucht, hauptsächlich zum Behuf des Nachweises einer metamorphischen Bildung desselben aus Thonschiefer oder Grauwacke. Der erstere macht darauf aufmerksam, dafs nur bei wenigen Glimmerschiefern eine vollständige Trennung vom Quarze zu bewerkstelligen sei, dafs es aber zu der Vergleichung hauptsächlich nur auf die Bestimmung der Basen ankomme, indem wahrscheinlich der Quarz des Thonschiefers unverändert

(1) Jahrb. d. österreich. geolog. Reichsanstalt, 1851, II, 89. — (2) Jahrb. d. österreich. geolog. Reichsanstalt, 1850, 729. — (3) Ebendas. 1851, II, 67. — (4) J. pr. Chem. LIV, 85; Jahrb. d. Vereins f. Naturk. im Herzogth. Nassau, 7. Hft, 241; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 52. Nachtrag dazu J. pr. Chem. LIV, 374; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 153. — (5) Pogg. Ann. LXXXIV, 368. — (6) G. Bischof, Lehrb. d. chem. u. phys. Geologie II, 1443.

Glimmerschiefer.

in den Glimmerschiefer übergehe, während der lagenweise im Glimmerschiefer vorkommende Quarz, wie der in Gängen und Adern des Thonschiefers, ein Zersetzungsproduct von Silicaten sei. Der Glimmerschiefer wurde mit Schwefelsäure digerirt (a), und der Rest mit Flufssäure behandelt (b). Das Ganze ist mit c bezeichnet. In der ersteren Auflösung fand sich immer Eisenoxydul, das Eisen wurde indessen als Oxyd berechnet. Auf Mangan und Fluor wurde keine Rücksicht genommen, obgleich sie fast immer vorhanden sind; sie sind also im Eisengehalt und Glühverlust inbegriffen. Kieselsäure blieb gewöhnlich als körnige, nicht gelatinirende Masse zurück.

A. Bleigrauer Glimmerschiefer aus dem Zillerthal. B. Von Libethen in Ungarn (Bischof). C. Glimmerschiefer mit Granaten von Bräunsdorf in Sachsen. D. Mit Granaten von Orawitza im Bannat. E. Von Tagilks im Ural. Der Quarz konnte nicht ganz abgeschieden werden (Kjerulf). F. Silberweifser, ins Grünliche und Schmutziggelbe übergehender Glimmerschiefer mit Granaten von Arlberg in Tyrol. G. Von Innspruck. H. Glimmerschieferiges Gestein von Ober-Schmottseifen nach Extraction der kohlens. Kalkerde durch verdünnte Salzsäure (Bischof). Nachträglich bemerken wir noch, dafs G. Bischof auch die Glimmerblättchen im Thonschiefer und bunten Sandstein für secundäre Bildungen hält (1).

(1) Lehrb. d. chem. u. phys. Geol. II, 1459.

Glimmerschiefer.

		SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Glühverlust	Summe
A	c	55,15 [1]	12,56	16,94	— [2]	10,99	2,16	1,24	2,13	101,17 [3]
B	a	—	9,86	14,08	0,67	3,61	1,98	0,10	—	29,80
	b	—	4,28	5,64	—	1,81	3,57	0,45	—	15,75
	c	52,01	13,64	19,72	0,67	5,42	5,55	0,55	2,49	100,05
C	a	—	16,02	11,35	—	1,22	2,32	0,80	—	31,71
	b	—	5,78	4,17	—	0,06	2,14	1,43	—	13,58
	c	48,72	21,80	15,52	—	1,28	4,46	2,23	5,26	99,27
D	a	—	23,58	7,47	—	1,01	3,48	1,56	—	37,10
	b	—	3,11	1,01	—	0,18	1,04	1,16	—	6,50
	c	50,88	26,69	8,48	—	1,19	4,52	2,72	4,19	98,67
E	a	—	17,86	8,49	4,90 [4]	0,66	2,12	1,50	—	35,53
	b	—	1,12	0,53	—	0,09	0,87	1,09	—	3,70
	c	56,99	18,98	9,02	4,90	0,75	3,00	2,59	2,48 [5]	99,62
F	a	—	10,67	8,55	Spur	0,27	0,88	0,55	—	20,92
	b	—	8,36	4,74	—	Spur	2,08	0,72	—	15,90
	c	58,37	19,03	13,29	Spur	0,27	2,96	1,27	4,81	100,00
G	a	—	1,35	5,50	0,63	1,05	0,09	0,09	—	8,71
	b	—	4,68	[6]	—	Spur	0,74	1,08	—	6,50
	c	81,49	6,03	5,50	0,63	1,05	0,83	1,17	2,89	99,59
H	c	51,82	15,60	18,79	3,66	1,77	8,36 [7]			100,00

[1]) Andere Stücke gaben 45,54 und 41,02 pC. Kieselerde. — [2]) Ein anderes Stück zeigte Spuren von Kalk. — [3]) Diese Summe sinkt auf 99,49 pC., wenn das Eisen als Oxydul vorhanden ist. — [4]) Ein wiederholter Versuch mit kohlens. Kali ergab 5,53 CaO, 56,02 SiO_3, 26,97 Al_2O_3 und Fe_2O_3. — [5]) und 0,91 unreine Titansäure. — [6]) Eisenhaltig. — [7]) Aus dem Verlust bestimmt.

Dachschiefer.

Mit Säuren stark brausende Dachschiefer (aus der Eifel?), der Gruppe des Cypridinenschiefers angehörig, die mit schwarzen dichten Kalksteinlagen wechseln, untersuchte G. Bischof (1): I. Dachschiefer von der Grube Loh. II. Dachschiefer von der Grube Ostwig. In beiden ist mit der Loupe kein kohlens. Kalk wahrzunehmen. I A. und II A. sind die Bauschanalysen; a. sind die durch Salzsäure, b. die durch Aufschliefsen mit kohlens. Kali erhaltenen Bestandtheile. I B. und II B. ist die Zusammensetzung nach Abzug der Carbonate, mithin so, wenn die Carbonate von Aufsen hinzugeführt worden wären. I C. und II C. ist die Zusammensetzung, wenn man die Basen der Carbonate den Basen der Silicate zufügt, welches voraussetzt, dafs die Carbonate Zersetzungsproducte der Silicate seien.

(1) Lehrb. der chem. u. physik. Geologie, II, 1075.

Dachschiefer.

		I.			II.		
		A.	B.	C.	A.	B.	C.
a	Kieselsäure . .	0,49	—	—	0,50	—	—
a	Eisenoxyd (thonerdehaltig) . .	0,84	—	—	2,81	—	—
a	Kohlens. Kalk .	24,99	—	—	26,02	—	—
a	Kohlens. Magnesia	0,31	—	—	0,16	—	—
b	Kieselsäure . . .	45,40	64,51	51,64	38,80	58,91	44,41
b	Thonerde . . .	9,92	14,10	11,16	9,44	14,33	10,88
b	Eisenoxyd . . .	8,35	11,86	10,34	11,71	17,77	16,19
b	Kalkerde . . .	Spur	Spur	15,78	Spur	Spur	16,50
b	Magnesia . . .	0,65	0,92	0,90	0,39	0,59	0,53
b	Alkalien, Wasser u. organ. Substanz	9,05	8,61	10,18	10,17	8,40	11,49

G. Bischof (1) analysirte ferner zwei dachschieferähnliche Thonschiefer (a u. b) von der Grube Pferd bei Siegen, und einige zwischen Hornblendeschiefer und Thonschiefer stehende Gesteine des Glätzer Uebergangsgebirges, hauptsächlich mit der Absicht, um die Möglichkeit der secundären wässerigen Bildung von Dioriten und Hornblendegesteinen aus solchen Schiefern darzuthun. c. ist ein grünlicher Schiefer von Neuhof, der fast überall mit Säuren braust; d. ist ein grüner Schiefer von Neise-Wehr, in Lagen mit feldspathhaltigen Grünschiefern wechselnd; e. ist ein Urthonschiefer unterhalb Rothwaltersdorf, sehr rein, frisch, glänzend und bläulich-schwarz, Säuren entwickeln Gasbläschen aus ihm; f ist ein ausgezeichneter krystallinischer Hornblendeschiefer von Mittel-Steine.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	KO	NaO	CaO,CO_2	MgO,CO_2	Glühverlust	Summe
a.	50,01	34,74	3,73	0,87	—	7,21	0,04	—	—	3,27	99,87
b.	47,08	36,01	4,96	0,69	Spur	6,27	0,87	—	—	5,43	100,81
c.	45,66	12,33	23,20	1,24	1,69	6,24*)		9,39	0,25	—	100,00
d.	47,78	2,64	17,94	1,79	7,82	3,60*)		13,81	3,72	—	— **)
e.	61,72	19,55	8,55	1,08	0,55	4,81†)		—	—	3,74	100,00
f.	54,75	13,48	14,38	4,79	6,19	4,61†)		—	—	1,80	100,00

*) und Wasser. — **) und 0,90 kohlens. Eisenoxyd. — †) Durch den Verlust bestimmt.

Schalstein.

Folgende Untersuchungen von G. Bischof über Schalsteine sind für die Bildungsgeschichte derselben von Interesse. Gröfsere Stücke wurden mehrere Tage lang in

(1) Lehrb. d. chem. u. phys. Geol. II, 991. — (2) Daselbst 1069.

verdünnte Salzsäure gelegt und hierauf ausgewaschen (a), Schalstein.
dann gepulvert und nochmals mit verdünnter Salzsäure behandelt (b). Die durch beide Operationen ausgezogenen Carbonate wurden aus dem Gewichtsverluste und das Eisenoxyd direct bestimmt. In allen diesen Schaalsteinen war der kohlens. Kalkerde etwas Magnesia beigemischt. Das Eisen war in I und II gröſstentheils, wenn nicht ganz als Oxyd, in III, IV, V und VI gröſstentheils, wenn nicht ganz als Carbonat vorhanden. I. Schalstein vom Feldbacher Wäldchen bei Dillenburg; dicht, grobschieferig und auf den Schieferungsflächen röthlich-braun; der kohlens. Kalk in ganz kleinen Parthieen oder in dünnen Adern; der rückbleibende Rest deutet auf Thonschiefer, dessen Eisenoxydul durch den Umwandlungsproceſs zu Eisenoxyd geworden ist. II. Ebendaher, dünnschieferig, röthlich-braun, mit einzelnen grünlichen Parthieen, wahrscheinlich von unzersetztem Gestein herrührend. III. Aus der Gegend von Dillenburg; röthlich-braune Grundmasse mit kleinen rundlichen Parthieen von weiſsem Kalkspath; nicht schieferig, zerspringt in unregelmäſsige Bruchstücke unter dem Hammer; hat das Gepräge eines zersetzten krystallinischen Gesteins; nach Behandlung mit Salzsäure schmutzig gelblichweiſs, sehr porös, mit einzelnen röthlichen, selten grünlichen Parthieen, offenbar Zersetzungsproducten eines eisenoxydulhaltigen Minerals (Augit?). IV. Aus der Gegend von Weilburg; schmutzig-grün mit eingesprengten weiſsen Parthieen (zersetztem Labrador?); nach Bischof ein zersetzter Grünstein mit kohlens. Kalke, von zersetztem Kalksilicat herrührend; nach Behandlung mit Salzsäure auf der Oberfläche fast weiſs, im Innern blaſs-grünlich. V. Von Wartenberg bei Bredlar; in einer grünlich-grauen, feinkörnigen Grundmasse sind zahlreiche Kalkspathparthieen eingesprengt, auch enthält er Kalkspathadern wie der Marmor; nach der Behandlung mit Salzsäure schmutzig-gelb mit vielen Drusenräumen, wovon einige mit einer weiſsen Masse, vielleicht zersetztem Labrador ausgefüllt sind. VI. Von

Schalsteine.

Rübeland im Harz; nach Bischof nur ein feinkörniger Grünstein mit etwas kohlens. Kalk, von zersetztem Kalksilicat herrührend. Ueberhaupt entstanden nach Bischof die Schalsteine sowohl aus Thonschiefern, wie aus Grünsteinen. Bei den ersteren wurde der kohlens. Kalk von Aufsen zugeführt, bei den letzteren entstand wenigstens ein Theil desselben durch Zersetzung der Kalksilicate. Der von Aufsen zugeführte kohlens. Kalk kann theils aus oberen Schichten zersetzten Grünsteins, theils aus Uebergangskalkstein durch Gewässer herbeigeführt worden sein.

		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlens. Kalkerde	a.	25,98	27,33	32,08	7,14	35,41	1,66
	b.	6,38	3,57	9,49	15,07	4,46	25,57
Eisenoxyd . .		1,50	3,19	8,69	7,67	7,80	8,16
Rückstand . .		66,14	65,91	54,74	70,12	52,33	69,61

Thoniger Sphärosiderit.

Eine Stufe von einem Flötze eines thonigen Sphärosiderits (1) der Steinkohlenformation von Kirchhörde in Westphalen, das unmittelbar auf einem Kohlenflötzchen liegt, nach Göppert Süfswassermuscheln enthält, und dem englischen *black band* entspricht, wurde in Liebig's Laboratorium untersucht. Sie enthielt : dichten Spatheisenstein 71,3, Bitterspath 3,1, Kalkspath 2,7, Thonerde 7,6, Wasser 1,6, Kohle 13,7 (Summe 100,00). Ein anderes derartiges Flötz von Hörde enthält nach Schnabel : kohlens. Eisenoxydul 69,12, Eisenoxyd 8,26, kohlens. Magnesia 3,11, kohlens. Kalk 2,86, Wasser 6,20, Kohle 7,48, Kieselrückstand 3,20 (Summe 100,23).

Goldseifen.

Daubrée (2) hat in dem Sand, der aus den syenitischen und granitischen Gesteinen der Vogesen entsteht, namentlich bei Andlau, Barr und Metz, durch Schlämmen aufser schwarzem Titaneisen auch Zirkonkrystalle gefunden, die ganz denen in den bekannten Goldseifen glichen. An dem letzteren Orte fand er auch Gold, aber nur in sehr geringer Menge.

(1) Zeitschr. der deutsch. geol. Gesellsch. III, 3. — (2) Bull. géol. [2] VIII, 346.

Eſsbare Erden.

Ehrenberg (1) hatte Gelegenheit, eine eſsbare Erde aus China zu untersuchen. Sie ist kreideartig weiſs, leicht und etwas fettig anzufühlen, nicht abfärbend, aber doch sehr mürbe. Sie ist nach der chemischen Analyse nur kiesels. Thonerde, ohne irgend durch das Mikroscop wahrnehmbare organische Beimischung. Eine andere graue bis fast schwefelgelbe, ebenfalls als eſsbar angegebene Erde aus China zeigt unter dem Mikroscop einen nicht sehr feinen, meist quarzigen Sand, umgeben von einem feineren Mulm, dazwischen vereinzelte kleine grüne und weiſse Krystalle, Glimmer und Phytolitharien, mit seltenen Spuren von Polygastern-Schalen und kieselerdigen Steinkernen von Polythalamien. Eine der letzteren, die Textilaria globulosa, deutet auf Kreidebildung in der Nähe, und Ehrenberg hält die Erde für eine auf Kreide aufliegende oder durch Kreidetrümmer gemischte tertiäre Lehm- oder Lettenbildung des süſsen Wassers.

Meteorsteine.

Baden-Powell hat seinen Bericht (2) an die englische Naturforschergesellschaft über Lichtmeteore und Meteorite fortgesetzt. Derselbe enthält nähere Nachrichten über einige in Deutschland zum Theil nicht bekannt gewordene ältere Fälle von Meteoriten, namentlich indische, ist aber keines gedrängten Auszugs fähig, weſshalb wir auf das Original verweisen (3). Der Bericht wird fortgesetzt.

Europäische.

Dove (4) berichtet über einen am 17. April 1851 bei Gütersloh gefallenen Meteorstein, der nach Berlin gekommen ist. Nach G. Rose hat derselbe die Gestalt einer etwas schiefen abgestumpften vierseitigen Pyramide, deren Seite etwa 3 Zoll hoch ist, und besitzt er ein Gewicht von 1 Pfund 26¼ Loth preuſs. Auf der Oberfläche ist er mit einer schwarzen Rinde bedeckt, auf der Bruchfläche heller, aber nicht gleich-

(1) Berl. Acad. Ber. 1851, 735; Froriep's Berichte über die Fortschritte der Nat. u. Heilk. 1852, Nr. 524. — (2) Report of the British association for 1849. — (3) Report of the British association for 1850, London 1851. — (4) Pogg. Ann. LXXXIII, 465; Berl. Acad. Ber. 1851, 269. 287; Zeitschr. der deutsch. geolog. Gesellsch. III, 215; Pharm. Centr. 1851, 594.

Meteorsteine. Europäische.

förmig gefärbt. Er gehört zu den gewöhnlichen Meteorsteinen und enthält gediegenes Eisen, welches in sehr feinen Theilen durch die ganze Masse vertheilt ist, oder in einzelnen stecknadelkopfgrofsen Körnern in ihr liegt. Ein zweites Exemplar von demselben Orte, das mit den abgeschlagenen Ecken etwa ¾ Pfund wiegen mochte, wurde später gefunden (1) und ein Theil davon an G. Rose durch Dr. Stohlmann in Gütersloh übergeben. Das metallische Eisen war bei diesem bereits gröfstentheils oxydirt, und G. Rose macht darauf aufmerksam, dafs die leichte Zersetzbarkeit sowohl der Meteorsteine, welche metallisches Eisen enthalten, wie der steinigen, wohl der Grund sei, dafs man Meteorsteine nie zufällig bei Bearbeitung des Bodens findet.

Rammelsberg (2) hat einen von den bekannten Meteorsteinen von Stannern analysirt. Bei der Behandlung mit Salzsäure wurde eine Spur Schwefelwasserstoff in Folge beigemengten Schwefeleisens frei. Er zerfällt in 34,98 pC. durch Salzsäure zersetzbare, A, und in 65,02 pC. durch Salzsäure unzersetzbare Theile, die sowohl mit kohlens. Natron B, als mit Fluorwasserstoffsäure C zerlegt wurden, und das Mittel D lieferten. In A verhält sich der Sauerstoff von RO, R_2O_3 und SiO_3 wie 0,94 : 2,58 : 4 = 1 : 2,74 : 4,25, und Rammelsberg hält diesen Bestandtheil für Anorthit, während D das Sauerstoffverhältnifs von 1 : 2, die Zusammensetzung des Augits ergiebt, beide Gemengtheile im Verhältnifs von 1 : 2; genau die Zusammensetzung des Meteorsteins von Juvenas (3). E ist die Gesammtmischung des Steines.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	NaO	KO	FeO, Cr_2O_3	Summe
A.	46,19	31,26	2,93 *)	—	16,98	1,12	1,14	0,50	—	100,12
B.	49,44	2,97	28,68 (FeO + MnO)		8,39	10,31	—	—	1,34	—
C.	—	2,31	28,31	1,25	8,00	9,64	0,85	0,10	0,32	—
D.	49,44	2,64	28,31	1,25	8,20	9,97	0,85	0,10	0,88	101,09
E.	48,30	12,65	19,32	0,81	11,27	6,87	0,62	0,23	0,54	100,61 †)

*) Eisenoxyd. — †) nebst Spur von Schwefeleisen.

(1) Berl. Acad. Ber. 1852, 276; Pharm. Centr. 1852, 491. — (2) Pogg. Ann. LXXXIII, 591; Pharm. Centr. 1851, 857. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1298.

Meteorsteine. Europäische.

Ueber eine Meteoreisenmasse, die bei Schwetz an der Weichsel beim Eisenbahnbau, vier Fufs unter der Oberfläche in einem sandigen Hügel gefunden wurde, berichtet G. Rose (1). Ihre Gestalt ist die eines rectangulären, an den Kanten abgerundeten Prismas von 9 Zoll preufs. Höhe, die Seiten der Basis 5¼ und 4 Zoll, der Umfang der Länge nach 24 Zoll, der Breite nach 17¼ Zoll. Das Gewicht der ganzen Masse, die zersägt worden war, betrug 43 Pfund 8¼ Loth. Ein geätztes Stück zeigte die Widmannstätten'schen Figuren. Rammelsberg (2) untersuchte dieses Eisen. Die Auflösung in verdünnter Salzsäure, wobei sich Wasserstoffgas entwickelte, welches denselben Geruch, wie das mittelst Roh- und Stabeisen erhaltene besafs, ergab 93,18 pC. Eisen, 5,77 Nickel, 1,05 Kobalt. Ein schwarzer Rückstand enthielt Kohle und eine Phosphorverbindung. Nach Abzug der Kohle und des den untersuchten Abfällen beigemengten Sandes bestand der nur 0,098 pC. des Meteoreisens betragende Rückstand aus 22,59 Eisen, 34,77 Nickel, 4,74 Kupfer, 3,90 Chrom, 34,13 Phosphor.

Die Analyse des Olivins aus dem Meteoreisen von Atakama durch E. F. Schmid vgl. S. 775.

Amerikanische.

Sartorius von Waltershausen (3) hat den bereits von Shepard (4) untersuchten Meteorstein von Bishopville in Süd-Carolina (gefallen im März 1843) von neuem analysirt. Derselbe besitzt eine Glasur von 0,3^{mm} Dicke und heller Färbung, und besteht aus 95,011 pC. Chladnit und damit gemengten 4,985 pC. Labrador und glänzenden Pünktchen und Körnern von Magnetkies und braunem Eisenoxyd. Shepard hatte im wässerigen Auszuge noch eine Anzahl von anderen Verbindungen gefunden (5), aber

(1) Pogg. Ann. LXXXIII, 594; Berl. Acad. Ber. 1851, 104; Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellsch. III, 214; J. pr. Chem. LVI, 60; Pharm. Centr. 1851, 947; Froriep's Berichte über die Fortschritte der Nat. und Heilk. 1851, Nr. 321; Arch. ph. nat. XVIII, 61; Instit. 1851, 208; Phil. Mag. [4] I, 517. — (2) Pogg. Ann. LXXXIV, 153. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 369; Pharm. Centr. 1852, 9. — (4) Sill. Am. J. 1846, November. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1314.

Meteorsteine. Amerikanische.

Sartorius fand darin, freilich bei kleineren Quantitäten des Steins, nur Spuren von Kalkerde und Magnesia. Der Chladnit (1) ist nach Sartorius weifs, zuweilen schwach seideglänzend, von der Härte 6, einem spec. Gew. von 3,039, gehört wahrscheinlich zum monoklinometrischen System (Sartorius konnte keine Winkel messen, bildet aber eine Form, wie die des Gypses, ab), und hatte die Zusammensetzung :

SiO_3	MgO	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	HO	Mn	Summe
67,140	27,115	1,818	1,478	1,706	0,671	Spuren	99,928

Indem er das Eisenoxyd aus dieser Analyse als fremdartig abzieht und die Analyse auf 100 reducirt, ferner 4,985 pC. Kalklabrador in Abzug bringt (mit 2,657 Kieselerde, 1,504 Thonerde, 0,824 Kalkerde), erhält er die Zusammensetzung :

SiO_3	MnO	CaO	HO	Summe
65,699	27,606	1,027	0,683	95,015

welche letzte er durch die Formel MgO, SiO_3 ausdrückt (den Kalk betrachtet er als die Magnesia und ebenso, Scheerer's Ansichten folgend, 3 HO als 1 MgO vertretend).

Meteorstaub.

Weisse (2) in Petersburg hat einen am 30. October 1834 an der russisch-chinesischen Grenze am Argunflusse gefallenen zimmetbraunen Meteorstaub mikroscopisch untersucht, und Ehrenberg viele Einzelnheiten seiner Analyse bestätigt. Der letztere fand darin 62 organische Formen, wie sie im Meteorstaub vorkommen, und die grofse Mehrzahl derselben findet sich auch im Passatstaub und im südeuropäischen Sciroccostaub. — Ein Meteorstaub von dem stillen Meer erwies sich nach einer Untersuchung von Ehrenberg (3) als vulkanisch und bestand aus Bimssteintheilchen und kleinen krystallinischen, einfach-lichtbrechenden Splittern. Der Passatstaub scheint auf dem stillen Ocean zu fehlen.

Ehrenberg (4) hat einen in Graubünden am 4. Febr. 1851 gefallenen rothen Schnee untersucht, dessen färbende

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1313, 1316; f. 1850, 826. — (2) Aus Petersb. Acad. Bull. IX in Berl. Acad. Ber. 1851, 809. — (3) Berl. Acad. Ber. 1851, 739. — (4) Berl. Acad. Ber. 1851, 158; Augsb. Allg. Ztg. 1851, Nr. 48, 49; Instit. 1851, 351.

Masse ein chocoladefarbener, dunkelbrauner Staub ist, seltene feine Glimmerblättchen und wenige Pflanzenfasern enthält, sonst sich dem Tyroler Schneestaub vom 31. März 1847 (1) anschliefst. Obgleich dieser Staub von Papon in Chur für unorganisch gehalten wurde (H. Will (2) fand in einer zugeschickten Probe in 100 Theilen 73,13 Kieselerde, 4,29 Kalkerde, 2,37 Magnesia, 14,74 Eisenoxyd, 5,65 Thonerde), so hat doch Ehrenberg durch mikroscopische Untersuchung bewiesen, dafs man es abermals mit einem Passatstaub zu thun habe, dessen 63 Formen von Polygastern, Phytolitharien und Pflanzenstaub in Formen und Mischungsverhältnissen mit denen des atlantischen Passatstaubs übereinkommen.

Meteorstaub.

Ueber den Fall eines gelben Staubs am 26. März 1850 in Ningpo berichtet Ehrenberg (3) nach einer Nachricht des D. Macgowan, der ihn für Wüstensand hält. In China kommen solche Staubregen oft vor, und es herrscht dort der von Macgowan getheilte Volksglaube, dafs sie einen befruchtenden und auflockernden Einflufs auf den Boden ausüben. Auch soll der gelbe Schlamm der gelben See zum Theil aus dieser Quelle stammen. Ehrenberg fand in einem ihm von Macgowan übersandten Staub Polygastern, Phytolitharien, einige unorganische Theilchen, Baumwollenfasern und Haare. Da aber die Beschaffenheit des Staubes nicht mit der von Macgowan gegebenen Beschreibung übereinstimmt, indem derselbe grau, nicht gelb war, so glaubt Ehrenberg, dafs wohl eine Verwechslung mit einem Staub aus derselben Gegend vom 16. März 1846 stattgefunden habe.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1318. — (2) Augsb. Allg. Ztg. vom 1. April 1851. — (3) Berl. Acad. Ber. 1851, 26; Froriep's Berichte über die Fortschritte der Nat. und Heilk. 1851, 290; Instit. 1851, Nr. 199.

Berichtigungen.

Seite 161, Zeile 20 von oben lies aufgefafst habe *statt* aufgefafst worden habe.

„ 232, „ 3 von unten in den Citaten lies 287 *statt* 267.

„ 463, „ 15 von unten lies Nitropopulinsäure *statt* Populinsäure.

„ 469, „ 1 von unten in den Citaten lies 431 *statt* 481.

„ 511, „ 24 von oben lies Amylmethyl *statt* Aethylamyl.

„ 756, „ 13 u. 14 von oben bei Dimorphin lies Schwefelarsen *statt* Schwefelsilber.

(Der Irrthum ist aus Jahrb. Miner. 1851, 589 übergegangen.)

„ 782, „ 21 von oben lies Trachydolerit *statt* Trachyt-Dolerit.

Nachweis zu den Tabellen.

Tabelle A : Ausdehnung von Flüssigkeiten; zu S. 52.

„ B : Analysen antiker Legirungen; zu S. 684.

„ C : Analysen von Aschen u. a.; zu S. 708 ff.

„ D : Analysen von Leuchtgasen; zu S. 724.

„ E : Analysen von Brennstoffen; zu S. 732.

„ F, G u. H : Versuche über Holzverkohlung; zu S. 740 u. 741.

„ I : Kalkspath-Formen; zu S. 819.

„ K : Gesteinanalysen; gegenüber S. 848.

„ L : Desgl.; gegenüber S. 849.

„ M : Berechnung von Gesteinzusammensetzungen; gegenüber S. 849.

„ N : Gasanalysen; gegenüber S. 849.

„ O u. P : Analysen von Kalksteinen und Dolomiten; gegenüber S. 872.

„ Q : Desgl.; gegenüber S. 873.

Autorenregister.

Sachregister.

Anal.	bedeutet	Analyse.	Schmelzp.	bedeutet	Schmelzpunkt.
Ausd.	"	Ausdehnung durch die Wärme.	Siedep.	"	Siedepunkt.
Best.	"	Bestimmung.	sp. G.	"	specifisches Gewicht.
Bild.	"	Bildung.	sp. W.	"	specifische Wärme.
Const.	"	Constitution.	Unters.	"	Untersuchung.
Darst.	"	Darstellung.	Untersch.	"	Unterscheidung.
Einw.	"	Einwirkung.	Verb.	"	Verbindung.
Erk.	"	Erkennung.	Verh.	"	Verhalten.
Krystallf	"	Krystallform.	Vork.	"	Vorkommen.
lat. Dampfw.	"	latente Dampfwärme.	Zers.	"	Zersetzung.
lat. Schmelzw.	"	latente Schmelzwärme.	Zus.	"	Zusammensetzung.
Lösl.	"	Löslichkeit.			

Nicht alle im Jahresbericht beschriebenen Salze, Aether u. a sind in diesem Register aufgezählt. Die aufgezählten Salze stehen alle unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders.

Druck von Wilhelm Keller in Gießen.

Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3.... Reihe [Folge, série, series] ist.

Ann. Ch. Pharm.	bedeutet :	Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von Wöhler, Liebig u. Kopp. — Heidelberg.
Ann. ch. phys.	"	Annales de chimie et de physique, par Arago, Chevreul, Dumas, Pelouze, Boussingault et Regnault. — Paris.
Ann. min.	"	Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.
Arch. Pharm.	"	Archiv der Pharmacie, herausgegeben von Wackenroder und Bley. — Hannover.
Arch. ph. nat.	"	Archives des sciences physiques et naturelles, par de la Rive, Marignac, Pictet, de Candolle, Gautier, Plantamour et Favre. — Genève.
Berl. Acad. Ber.	"	Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.
Bull. géol.	"	Bulletin de la société géologique de France. — Paris
Chem. Gaz.	"	Chemical Gazette, conducted by Francis. — London.
Chem. Soc. Qu. J.	"	The Quarterly Journal of the Chemical Society of London. — London.
Compt. rend.	"	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.
Dingl. pol. J.	"	Polytechnisches Journal, herausgeg. von G. J. Dingler und E. M. Dingler. — Stuttgart.
Edinb. Phil. J.	"	The Edinburgh New Philosophical Journal, conducted by Jameson. — Edinburgh.
Jahrb. Miner.	"	Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geognosie, Geologie und Petrefactenkunde, herausgegeb. von Leonhard u. Bronn. — Stuttgart.
Jahrb. pr. Pharm.	"	Jahrbuch für practische Pharmacie, redigirt von Walz u. Winckler. — Landau.
Instit.	"	L'Institut; section des sciences mathématiques, physiques et naturelles. Dirigé par Arnoult. — Paris.
J. chim. méd.	"	Journal de chimie médicale, par Béral, Chevallier, Dumas, Fée, Guibourt, Lassaigne, Orfila, Payen, Péligot, Pelletan, Pelouze, Richard et Robinet. — Paris.
J. pharm.	"	Journal de pharmacie et de chimie, par Boullay, Bussy, Soubeiran, Henry, Boudet, Cap, Boutron-Charlard, Fremy, Guibourt, Barreswil, Buignet et Gobley; contenant une revue des travaux chimiques par Wurtz. — Paris.
J. Phys. Ausl.	"	Journal für Physik und physikalische Chemie des Auslandes, herausgeg. von Krönig. — Berlin.
J. pr. Chem.	"	Journal für practische Chemie, herausgegeben von Erdmann. — Leipzig.
Laur. u. Gerh. C. R.	"	Comptes rendus des travaux de chimie, par Laurent et Gerhardt (der Jahrgang 1851 auch als XLI. Bd. der Rev. scientif. industr.). — Paris.
N. Repert. Pharm.	"	Neues Repertorium für Pharmacie, herausgeg. von Buchner. — München.

Petersb. Acad. Bull. bedeutet: Bulletin de la classe physico-mathématique de l'académie de St. Petersbourg.

Pharm. Centr. „ Chemisch-Pharmaceutisches Centralblatt, redigirt von Knop. — Leipzig.

Pharm. J. Trans. „ Pharmaceutical Journal and Transactions, edited by Bell. — London.

Phil. Mag. „ The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by Brewster, Taylor, Phillips, Kane and Francis. — London.

Phil. Trans. „ Philosophical Transactions of the Royal Society of London. — London.

Pogg. Ann. „ Annalen der Physik und Chemie, herausgeg. von Poggendorff. — Leipzig.

Repert. Pharm. „ Repertorium für die Pharmacie, herausgeg. von Buchner. — Nürnberg.

Rev. scientif. industr. „ Revue scientifique et industrielle, sous la direction de Quesneville. — Paris.

Sill. Am. J. „ The American Journal of Science and Arts, conducted by Silliman, Silliman jr. and Dana. — Newhaven.

Vierteljahrsschr. pr. Pharm. bedeutet: Vierteljahresschrift für praktische Pharmacie, herausgegeben von Wittstein. — München.

Wien. Acad. Ber. bedeutet: Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie d. Wissenschaften zu Wien.

Zeitschr. Pharm. „ Zeitschrift für Pharmacie, herausgeg. vom deutschen Pharmaceutenverein. — Leipzig.

In diesem Jahresbericht ist Atom- und Aequivalentgewicht als gleichbedeutend angenommen, und folgende Zeichen und Gewichte liegen den Formeln zu Grund:

Aluminium	Al=13,7	Kobalt	Co=29,5	Schwefel	S=16
Antimon	Sb=129	Kohlenstoff	C=6	Selen	Se=39,5
Arsen	As=75	Kupfer	Cu=31,7	Silber	Ag=108,1
Baryum	Ba=68,5	Lanthan	La=47	Silicium	Si=21,3 **)
Beryllium	Be=4,7 *)	Lithium	Li=6,5	Stickstoff	N=14
Blei	Pb=103,7	Magnesium	Mg=12	Strontium	Sr=43,8
Boron	B=10,9	Mangan	Mn=27,6	Tantal	Ta=184
Brom	Br=80	Molybdän	Mo=46	Tellur	Te=64,2
Cadmium	Cd=56	Natrium	Na=23	Terbium	Tb
Calcium	Ca=20	Nickel	Ni=29,6	Thorium	Th=59,6 †)
Cerium	Ce=47	Niobium	Nb	Titan	Ti=25
Chlor	Cl=35,5	Norium	No	Uran	U=60
Chrom	Cr=26,7	Osmium	Os=99,6	Vanadium	V=68,6
Didym	D=50	Palladium	Pd=53,3	Wasserstoff	H=1
Eisen	Fe=28	Pelopium	Pe	Wismuth	Bi=208
Erbium	E	Phosphor	P=31	Wolfram	W=92
Fluor	Fl=19	Platin	Pt=98,7	Yttrium	Y
Gold	Au=197	Quecksilber	Hg=100	Zink	Zn=32,6
Jod	J=127,1	Rhodium	R=52,2	Zinn	Sn=58
Iridium	Ir=99	Ruthenium	Ru=52,2	Zirkonium	Zr=22,4 ††)
Kalium	K=39,2	Sauerstoff	O=8		

*) Wenn Beryllerde = BeO. — **) Wenn Kieselerde = SiO_3. — †) Wenn Thorerde = ThO. — ††) Wenn Zirkonerde = ZrO.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.

